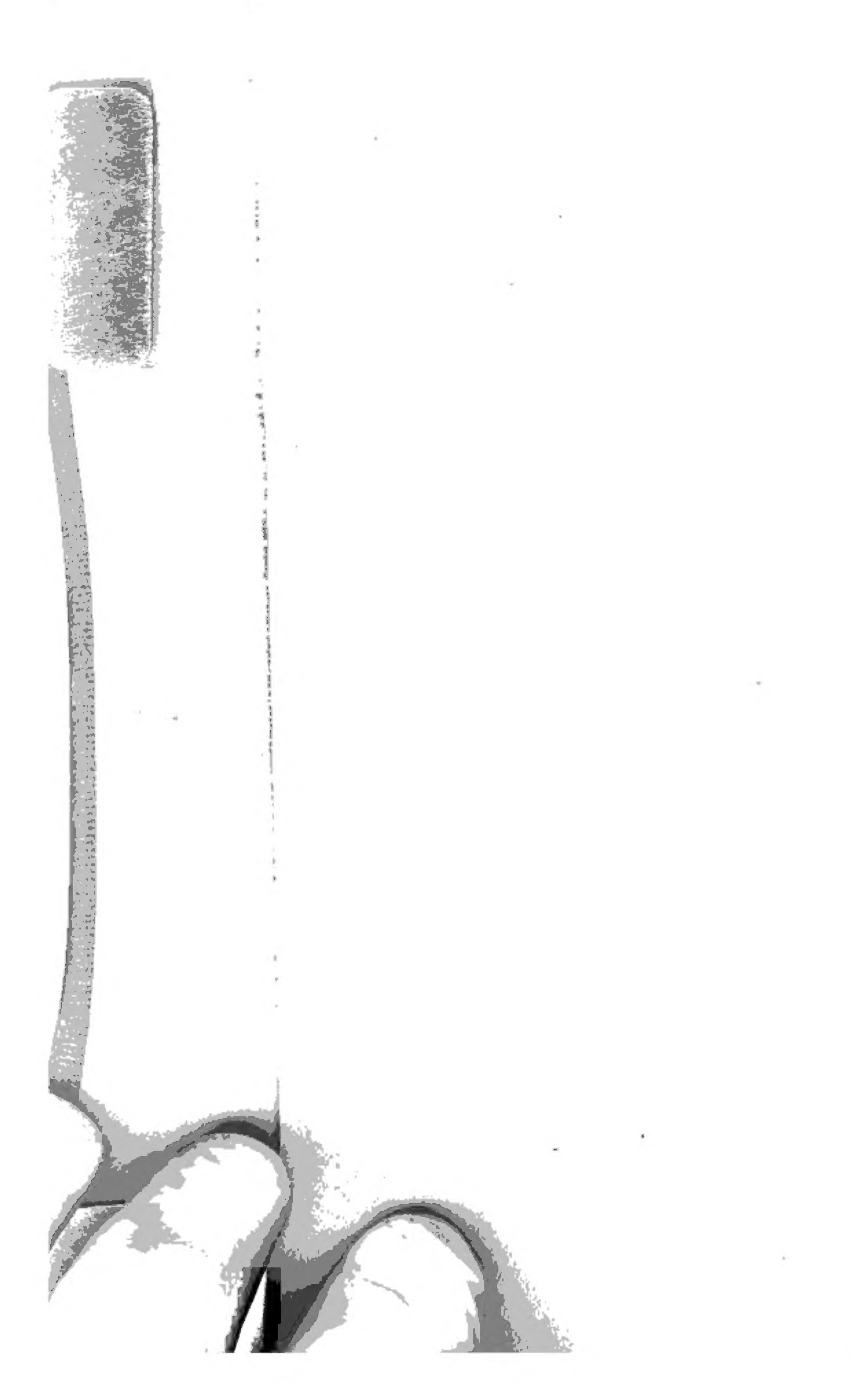
3 3433 06274715 3

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXII.

Digitized by Google

Digitized by Google

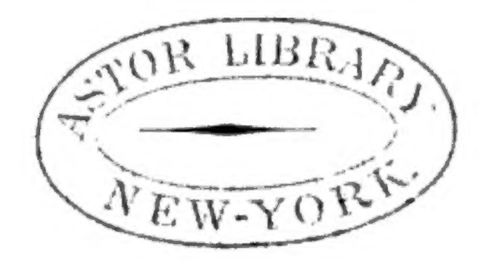
ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

72

ZWEI UND SIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT ACHT UND VIERZIGSTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1847.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

I n h a l t

des Bandes LXXII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedpunkt einiger Flüssigkeiten; von H. Kopp. 1
Einleitung, S. 1. — Construction des Thermometers, S. 7. Construction des Dilatometers, S. 9. — Anstellung der Ausdehnungsversuche, S. 19. — Berechnung der Ausdehnungsversuche, S. 26. — Bestimmung des specifischen Gewichts, S. 34. — Bestimmung des Siedpunkts, S. 38. — Untersuchung des Wassers, S. 43 — des Holzgeistes, S. 48 — des Alkohols, S. 54.

II. Fortgesetzte magnetische Versuche; von P. W. Haecker. . . 63

III. Prismatische Zerlegung der Farben verschiedener Flüssigkeiten; von J. Müller. 76

IV. Erläuterungen über die Natur der Lichtflamme; von C. H. Volger. 82
(Die dazu gehörigen Figuren folgen mit nächstem Heft.)

V. Vergleichende Uebersicht der natürlichen Silicate nach den Sauerstoffverhältnissen ihrer Bestandtheile; von C. Rammelsberg. . . 95

VI. Der Leidenfrost'sche Versuch auf Glas; von A. Moritz. . 112

VII. Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile thierischer Substanzen und über die Methode, die Phosphorsäure von den alkalischen Erden und den Alkalien durch ein Bleisalz zu scheiden; von W. Heintz. 113

VIII. Ueber die Zusammensetzung des schwarzen Yttrotantals von Ytterby in Schweden; von H. Rose. 155

IX. Physikalische Beobachtungen über die hauptsächlichsten Gisire Islands; von R. Bunsen. 159

X. Meteoreisen-Fall bei Braunau in Böhmen am 14. Jul. d. J.; Mittheilung von C. Beinert. 170

XI. Kohlenbildung auf nassem Wege; von R. Göppert. . . . 174

Digitized by Google

Seite

XII. Bemerkung zu dem Aufsatz: „Die Berechnung des specifischen Gewichts von Gemengen; von C. Schmidt. 175

XIII. Merkwürdiger Blitzschlag. 176

Zweites Stück.

I. Ueber die Abhängigkeit einiger Cohäsionserscheinungen flüssiger Körper von der Temperatur; von M. L. Frankenheim. . . . 177

II. Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten; von H. Kopp. (Schlufs.) 223

Untersuchung des Fuselalkohols, S. 223 — des Aethers, S. 228 — des Aldehyds, S. 232 — des Acetons, S. 236 — des Benzols, S. 239 — der Ameisensäure, S. 243 — der Essigsäure, S. 248 — der Buttersäure, S. 253 — des Ameisenholzäthers, S. 258 — des Ameisenäthers, S. 262 — des Essigholzäthers, S. 266 — des Essigäthers, S. 271 — des Butterholzäthers, S. 276 — des Butteräthers, S. 281 — des Valerianholzäthers, S. 287. — Uebersicht der Resultate der Ausdehnungsversuche, S. 291.

III. Ueber die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre und über die Intensität des durch die Atmosphäre reflectirten Sonnenlichts; von R. Clausius. 294

IV. Ueber die Abstofsung der optischen Axen der Krystalle durch die Pole der Magnete; von Plücker. 315

V. Ueber das Verhältnifs zwischen Magnetismus und Diamagnetismus; von Demselben. 343

VI. Beobachtung der weifsen Nebensonnen auf dem durch die Sonne gehenden Horizontalkreise; von J. G. Galle. 347

Drittes Stück.

I. Ueber das Dellmann'sche Elektrometer; von R. Kohlrausch. 353

II. Ueber Ströme von Flaschensäulen; von H. W. Dove. . . . 406

III. Die Ausdehnung einiger flüssigen Körper durch die Wärme; von M. L. Frankenheim. 422

IV. Ueber eine Vereinfachung des Heliostats; von C. A. Grüel. . . 422

Digitized by Google

Seite

V. Vom dynamischen Gleichgewicht der Elektricität in einem Körper und in unbegränztem Raume; von W. Smaasen. 435

VI. Ueber die Einwirkung des Ozons, Chlors und Broms auf Mangan- und basische Bleisalze; von C. F. Schönbein. 450

VII. Ueber eine eigenthümliche sympathetische Dinte und die Anwendung des mangansuperoxydhaltigen Papiers als Reagenz auf schweflige und salpetrige Säure; von Demselben. 457

VIII. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Uebermangansäure; von Demselben. 459

IX. Neuere Versuche über die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft; von Demselben. 462

X. Das Ozon als Reagenz für Mangan; von Demselben. . . . 466

XI. Ueber die Bläue des Eises in hohen Gebirgsregionen; von G. Osann. 468

XII. Bemerkungen über das specifische Gewicht des Samarskits (Uranotantals); von H. Rose. 469

XIII. Analyse des Braunauer Meteoreisens; von A. Duflos und N. W. Fischer. 475

XIV. Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins, so wie einiger anderen Oxyde der edlen Metalle auf galvanischem Wege; von Hittorf. 481

XV. Ein neues Gasometer; von Wallmark. 485

XVI. Callan's Volta'sche Batterie. 495

Viertes Stück.

I. Ueber die Auflösung der Gleichungen, auf welche man bei Untersuchung der linearen Vertheilung galvanischer Ströme geführt wird; von G. Kirchhoff. 497

II. Ueber die Fraunhofer'schen Gitterspectra und Analyse des Lichtes derselben; von O. F. Mosotti. 509

III. Chr. Doppler's neueste Leistungen auf dem Gebiet der physikalischen Apparatenlehre, Akustik, Optik und optischen Astronomie, dargestellt von B. Bolzano. 530

IV. Ueber das goldhaltige Glas; von H. Rose. 556

V. Untersuchung einiger Mineralien, welche tantalsäure-ähnliche Metallsäuren enthalten; von Th. Scheerer. 561

Seite

VI. Chemische Untersuchung der Quellenabsätze des Alexisbades am Harze; von C. Rammelsberg. 571

VII. Fortsetzung der Untersuchung des Meteoreisens von Braunau; von N. W. Fischer. 575

VIII. Ueber das Meteoreisen von Braunau; von W. Haidinger. 580

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Kopp, Fig. 1, S. 19; Fig. 2, S. 22; Fig. 3, S. 35; Fig. 4, S. 42. — Frankenheim, Fig. 5, S. 184. — Smaasen, Fig. 6, S. 436; Fig. 7, S. 442. — Bolzano, Fig. 8, S. 532; Fig. 9, S. 538; Fig. 10 und 11, S. 539; Fig. 12, S. 541.

Taf. II. — Müller, Fig. 1, S. 78; Fig. 2 bis 12, S. 79.

Taf. III. — Volger, Fig. 1, S. 87; Fig. 2 und 3, S. 88; Fig. 4 und 5, S. 90; Fig. 6 und 7, S. 92; Fig. 8, S. 90. — Mossotti, Fig. 9, S. 511; Fig. 10, S. 511 und 516; Fig. 11, S. 528; Fig. 12, S. 529.

Taf. IV. — Beinert, Fig. 1, und 2, S. 173.

Taf. V. — Kohlrausch, Fig. 1, S. 355; Fig. 2, S. 356; Fig. 3, S. 357. — Kirchhoff, Fig. 4 und 5, S. 508. — Wallmark, Fig. 6, 7, und 8, S. 485; Fig. 9 und 10, S. 486; Fig. 11, 12 und 13, S. 487.

Berichtigungen

zum Aufsatz von Clausius:

Seite 294, Zeile 1 von unten ist zu lesen: 38 statt 36.

— 312, Zeile 11 von unten ist zu lesen: *Ueber* statt *Unter*.

1847. ANNALEN №. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXII.

I. *Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten;*

von Hermann Kopp.

Einleitung.

1) Die Untersuchungen über die Abhängigkeit des specifischen Gewichts und des Siedepunkts von der chemischen Constitution haben seit einigen Jahren mehrere Naturforscher beschäftigt. Diese Untersuchungen richteten sich bald vorzüglich auf die bei flüssigen organischen Verbindungen statthabenden Regelmäfsigkeiten; dafs solche bei diesen Körpern stattfinden, zeigte ich zuerst vor sechs Jahren (diese Annal. Bd. 54, S. 207, Ann. der Chem. u. Pharmac. Bd. 41, S. 79 und 169), und seit dieser Zeit waren neben mir Mehrere bemüht, diese statthabenden Regelmäfsigkeiten genauer zu erkennen und dafür allgemeinere Ausdrücke zu gewinnen.

Die Resultate, welche gefunden wurden, wichen bald sehr von einander ab. Die Ursachen davon waren verschiedener Art. Zum Theil waren es die abweichenden Ansichten in Beziehung auf die Art und Weise, wie aus den vorhandenen Beobachtungen allgemeinere Resultate abzuleiten seyen; zum Theil die verschiedenen Ansichten über die Genauigkeit oder die Fehlergränze der vorhandenen und benutzten Beobachtungen; zum Theil endlich die mangelhaften Kenntnisse über Gegenstände, welche für solche Untersuchungen nothwendige Elemente bilden.

Bei den Untersuchungen über das specifische Volum flüssiger organischer Verbindungen, eine mit der Temperatur sich ändernde Eigenschaft, vermifste man vorzüglich die Kenntnifs, um wieviel bei den verschiedenen Flüssigkeiten

Digitized by Google

sich das Volum mit der Temperatur ändere. In der That war zu jener Zeit, wo ich diese Untersuchungen begann, nur die Ausdehnung dreier hierhergehöriger Flüssigkeiten, welche in Beziehung auf ihre atomistische Constitution genau bekannt waren, untersucht: des Wassers nämlich, des Alkohols und des Aethers. Erst in neuerer Zeit sind über die Ausdehnung mehrerer anderer Flüssigkeiten von bestimmter atomistischer Constitution Beobachtungen veröffentlicht worden; Pierre hat in den *Annales de chimie et de physique*, November- und Decemberheft 1845 (*III*me *Serie, T. XV, p.* 325), eine höchst schätzbare Arbeit über die Ausdehnung von zwölf Körpern (Wasser, Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chlor-, Brom- und Jodäther, Brom- und Jodholzäther, Ameisenäther und Essigholzäther) publicirt.

Ich selbst habe mich seit längerer Zeit mit Untersuchungen derselben Art beschäftigt; die Resultate, welche ich in dieser Abhandlung mittheile, betreffen das specifische Gewicht, die Ausdehnung und den Siedepunkt von achtzehn Substanzen. Abgesehen davon, dafs diese Arbeit an und für sich einige noch nicht studirte Eigenschaften mehrerer Verbindungen kennen lehrt, glaube ich, dafs eine Vergleichung der von mir erhaltenen Resultate mit den von andern Forschern gewonnenen einen richtigeren Begriff davon giebt, innerhalb welcher Gränzen wir das specifische Gewicht, den Siedepunkt und die Ausdehnung mehrerer Körper kennen [1]), und dafs Einiges für die Theorie der

1) Ein richtiges Urtheil hierüber zu gewinnen, ist von gröfster Wichtigkeit. Wer den Arbeiten über die Abhängigkeit des specifischen Volums und des Siedepunkts von der chemischen Constitution gefolgt ist, wird wissen, welche Behauptungen über Fehlergränze der Beobachtungen aufgestellt worden sind, und welche Entgegnungen meinen Ansichten in dieser Beziehung zu Theil wurden. Ich habe mir viel Mühe gegeben, Unrecht zu haben, d. h. ich habe gestrebt, für einige Körper das specifische Gewicht und den Siedepunkt innerhalb engerer Fehlergränzen kennen zu lernen, als welche ich dem zeitweiligen Zustand unsers Wissens angehörig betrachtete. Es ist mir nicht in dem Grade geglückt, als ich es wünschte. Es ist leicht, das specifische Gewicht einer Flussigkeit, die

Digitized by Google

specifischen Volume und der Siedepunkte flüssiger Verbindungen dadurch geboten wird. Der Zweck, in letzterer Beziehung, und namentlich was die specifischen Volume betrifft, zur besseren Erkenntnifs beizutragen, leitete mich in der Wahl der Substanzen, mit welchen ich Versuche anstellte.

2) Die bisherigen Untersuchungen haben die genauere Kenntnifs des specifischen Volums für Körper der folgenden Art besonders wünschenswerth gemacht:

I. Körper, deren Zusammensetzung in der Art differirt

man so rein als möglich dargestellt hat, auf ein Tausendtheil, den Siedepunkt einer solchen Flüssigkeit, wenn er constant ist, auf 0°,1, die Ausdehnung einer ebensolchen so genau zu bestimmen, dafs die Unsicherheitsgränze nicht mehr als 0°,5 entspricht. Und defsungeachtet kennt man meistens für die *Formel*, für den Körper im gewissermafsen ideal reinen Zustand, das specifische Gewicht nicht bis auf ein Hunderttheil, den Siedepunkt und die Ausdehnung nicht bis auf ein Paar Grade genau. Das schliefse ich daraus, weil Versuche Anderer, denen ich keinen Fehler nachweisen kann, unter sich und mit den meinigen, an denen ich mir alle Mühe gegeben und genügende Controlen angestellt habe, um so viel differiren. Es ist nicht lange her, dafs Einer meinte, der Siedepunkt der meisten, selbst sehr hoch siedenden Substanzen sey auf 2 bis 3° genau beobachtet, während fast alle (oder alle) früheren Angaben schon deshalb um mehr unsicher sind, weil die niedrigere Temperatur der Thermometerscale nicht berücksichtigt wurde (vgl. 27). Es ist nicht lange her, dafs ein Anderer die Idee hatte, die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten specifischen Volumen in Temperaturdifferenzen auszudrücken, die Beobachtungen des spec. Gewichts und des Siedepunkts als sicher zu betrachten, und jene Differenzen gleichsam als Fehler in der Bestimmung der Temperatur anzusehen, für welche das specifische Gewicht beobachtet wurde. Dabei ergeben sich erkleckliche Zahlen, denn die Variation eines specifischen Gewichts oder Volums um ein Hunderttheil entspricht einer gehörigen Anzahl Thermometergrade. Werden wohl noch lange derartige Ansichten über Fehlergränze der Beobachtungen, und wo die Fehler zu suchen sind, laut werden? Werden Einige wohl noch lange die Unsicherheit einer Beobachtungsweise daran zu ermessen suchen, dafs sie die Unsicherheiten der Beobachtungen sich auf kleine Differenzen concentriren lassen, z. B. die auf 1 Procent ungenauen Zahlen 100 und 90, und 99 und 91, von einander abziehen, als Reste, die gleich seyn sollten, 10 und 8 erhalten, und dann diese Unsicherheit, die sich bis auf 20 Procent erhebt, als allgemeinen Maafsstab betrachten? *Kp.*

Digitized by Google

dafs in dem Einen Sauerstoff an der Stelle von Wasserstoff in dem andern ist [1]).

Ich untersuchte Holzgeist ($C_2H_4O_2$) und Ameisensäure ($C_2H_2O_4$), Alkohol ($C_4H_6O_2$) und Essigsäure ($C_4H_4O_4$), Alkohol ($C_4H_6O_2$) und Ameisenholzäther ($C_4H_4O_4$), Fuselalkohol ($C_{10}H_{12}O_2$) und Butterholzäther ($C_{10}H_{10}O_4$), Aether ($2 \times C_4H_5O = C_8H_{10}O_2$) und Essigäther ($C_8H_8O_4$), Aether ($2 \times C_4H_5O = C_8H_{10}O_2$) und Buttersäure ($C_8H_8O_4$), Aether ($C_4H_5O$) und Aldehyd ($C_4H_4O_2$).

II. Körper, deren Zusammensetzung um denselben Complex elementarer Atome, oder ein Vielfaches desselben, differirt.

Ich untersuchte Holzgeist ($C_2H_4O_2$), Alkohol ($C_4H_6O_2$), Aether ($2 \times C_4H_5O = C_8H_{10}O_2$), Fuselalkohol ($C_{10}H_{12}O_2$), die sich in ihren Formeln um $x(CH)$ unterscheiden.

Ameisensäure ($C_2H_2O_4$), Essigsäure ($C_4H_4O_4$), Buttersäure ($C_8H_8O_4$), Ameisenholzäther ($C_4H_4O_4$), Ameisenäther ($C_6H_6O_4$), Essigholzäther ($C_6H_6O_4$), Essigäther ($C_8H_8O_4$), Butterholzäther ($C_{10}H_{10}O_4$), Butteräther ($C_{12}H_{12}O_4$), Valerianholzäther ($C_{12}H_{12}O_4$), Aldehyd ($2 \times C_4H_4O_2 = C_8H_8O_4$), Aceton ($4 \times C_3H_3O = C_{12}H_{12}O_4$), deren Formeln gleichfalls um $x(CH)$ verschieden sind.

Weingeist ($C_4H_6O_2$) und Aether (C_4H_5O), Holzgeist ($2 \times C_2H_4O_2 = C_4H_8O_4$) und Aether ($C_4H_5O$), Aldehyd ($3 \times C_4H_4O_2 = C_{12}H_{12}O_6$) und Benzol ($C_{12}H_6$), Essigäther ($3 \times C_8H_8O_4 = C_{24}H_{24}O_{12}$) und Benzol ($2 \times C_{12}H_6 = C_{24}H_{12}$), Buttersäure ($3 \times C_8H_8O_4 = C_{24}H_{24}O_{12}$) und Benzol ($2 \times C_{12}H_6 = C_{24}H_{12}$), wo sich die Formeln jedes Paares um $x(HO)$ unterscheiden.

III. Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften.

a) Mit gleichem Atomgewicht und gleichem chemischen Charakter: Essigholzäther und Ameisenäther ($C_6H_6O_4$), Butteräther und Valerianholzäther ($C_{12}H_{12}O_4$).

1) Die hier gegebenen Formeln beziehen sich auf die Atomgewichte $O = 100$, $C = 75$, $H = 12{,}5$, oder $H = 1$, $C = 6$, $O = 8$. Die specifischen Volume gebe ich für beide aus diesen verschiedenen Annahmen folgenden Atomgewichte der Verbindungen.

Digitized by Google

b) Mit gleichem Atomgewicht und verschiedenem chem. Charakter: Essigsäure und Ameisenholzäther ($C_4H_4O_4$), Buttersäure und Essigäther ($C_8H_8O_4$).

c) Mit verschiedenem Atomgewicht: Aceton (C_3H_3O) und Valerianholzäther oder Butteräther ($C_{12}H_{12}O_4$), Aldehyd ($C_4H_4O_2$) und Essigäther oder Buttersäure ($C_8H_8O_4$).

Die genannten Körper lassen noch vielfache andere Vergleichungen zu (ich spreche hier zunächst in Beziehung auf das specifische Volum, denn nur für diese Eigenschaft kann man die Formel einer Verbindung nach Willkühr durch Multiplication abändern, nicht für den Siedepunkt, wo andere Betrachtungen leiten), auf die ich in einer andern Abhandlung zurückkommen werde. Ich bemerke hier nur noch, dafs die von mir untersuchten Substanzen C, H und O in wechselndsten Verhältnissen enthalten; alle drei Bestandtheile finden sich in sehr verschiedener relativer Menge in den meisten der oben genannten, H und O in dem Wasser, C und H in dem Benzol.

Für alle diese Körper suchte ich das specifische Volum für vergleichbare Temperaturen zu bestimmen; die Spannkraft des Dampfs ist nur bei sehr wenigen untersucht, und ich ermittelte deshalb, welches specifische Volum jeder Substanz bei ihrem Siedepunkt [1]) oder der Temperatur, wo die

1) Ich gebe das spec. Volum für die von mir beobachtete Siedepunktstemperatur nicht für eine irgendwie theoretisch berechnete. Obgleich mehrere Versuche die theoretischen Bestimmungen, welche ich früher für die Siedepunkte analoger Körper versuchte, bestätigen und die abweichenden Angaben Anderer widerlegen, und obgleich ich die früher von mir aufgestellten Siedepunktsregelmäfsigkeiten im Wesentlichen noch für richtig halte, betrachte ich doch auch noch unser ganzes Wissen in dieser Beziehung als höchst mangelhaft und unvollständig. Ich halte es für wahrscheinlich, dafs, Schröder's Ansicht gemäfs, die Formeln der Körper für die Vergleichung der Siedepunkte so geschrieben werden müssen, dafs sie eine Condensation auf vier Volume im Gaszustand ausdrücken, und dafs der theoretische Ausdruck des Siedepunkts einer Verbindung $C_a H_b O_c$ gegeben ist durch

$$S + ac + bh + co,$$

wo S eine Constante, c, h und o den erhöhenden oder erniedrigenden Einflufs Eines Atoms C, H oder O bedeuten. Aber es scheint mir, dafs S

Digitized by Google

**Spannkraft des Dampfs 760 Mm. Quecksilberhöhe entspric[h]
zukomme.**

in verschiedenen Reihen von Verbindungen verschieden grofs seyn kön[nen],
während c, h und o immer dieselben Werthe besitzen. So z. B. brin[gt]
der Zutritt von CH zu einer Formel eine Siedpunktserhöhung von etw[a]
9°,5 hervor, bei Aethern, wie bei Säuren, nie bei Alkaloiden. Aber i[n]
den Säuren von der Form $C_xH_xO_4$ ist S um etwa 82 gröfser, als i[n]
den damit metameren Aetherarten, und in dem Alkohol scheint es un[gefähr]
eben so viel gröfser zu seyn, als in dem Aether. Werde S in dem Al-
kohol durch S_1, in dem Aether durch S_2 bezeichnet, und sind die Siede-
punkte 78° und 35°, so scheint die Rechnung statthaft zu seyn:

$$\begin{array}{ll} S_1+4c+6h+2o=78 & S_2+8c+10h+2o=\ \ 35 \\ \underline{\quad\ \ 4c+4h\qquad\ =38} & \underline{\quad\ \ 8c+\ 8h\qquad\ =\ \ 76} \\ S_1+\qquad 2h+2o=40 & S_2+\qquad 2h+2o=-41, \end{array}$$

also S_1 um 81 gröfser als S_2.

In dem Buttersäureäther (Siedepunkt 115° etwa) scheint S noch ein-
mal so grofs zu seyn, als in dem Aceton (Siedepunkt 56° etwa); heifse
es für ersteres S_1, für letzteres S_2, so scheint die Rechnung statthaft zu
seyn:

$$S_1+12c+12h+4o=115$$
$$2S_2+12c+12h+4o=112,$$

also S_1 fast genau $=2S_2$.

Die verschiedenen Werthe von S scheinen nicht nur unter sich, son-
dern auch zu denen der elementaren Atome in einfachen Verhältnissen
zu stehen. Aber ich halte es für nutzlos, solcher Vergleichungen noch
mehrere anzuführen, da es mir nicht gelang, die Werthe von S in den
verschiedenen Reihen, eben so wie die von c, h und o, mit einiger Sicher-
heit numerisch zu bestimmen. Die Combination von Beobachtungen an
Körpern aus *derselben* Reihe (z. B. an Aetherarten von der Form $C_xH_xO_4$)
läfst die Aufgabe ungelöst; bei der Combination von Beobachtungen an
Körpern aus verschiedenen Reihen kommt man auch nicht zu einer Auf-
lösung des Problems, wenn man S bei diesen verschiedenen Körpern
verschieden setzt. Und es bei Körpern aus verschiedenen Reihen gleich
zu setzen, ist unzulässig, da man kein Merkmal dafür hat, ob man dazu
berechtigt sey. Ich will Nichts von den Resultaten mittheilen, die ich
unter gewissen, aber ziemlich willkührlichen Hypothesen über den Werth
von S bei verschiedenen Körperklassen und über den Werth von c,
h und o gefunden habe. Das vorstehende zeigt wohl, wie unsicher
Vieles von dem ist, was in letzterer Zeit über die Siedepunktsregel-
mäfsigkeiten publicirt wurde, und wie unsicher es ist, beliebige Körper
zur Vergleichung ihrer Siedepunkte zusammenzustellen, und die Siede-
punktsdifferenz unbedingt als der Zusammensetzungsdifferenz entsprechend
zu betrachten. Auch wenn einige solcher Vergleichungen übereinstim-
mende Zahlen ergeben, beweist dieses doch nicht, dafs man den Aus-

geben,

Ich habe zuerst über die Methoden Rechenschaft zu geben, nach welchen ich bei der Untersuchung verfuhr, und will dann die Resultate in folgender Ordnung durchgehen: Wasser, Holzgeist, Alkohol, Fuselalkohol, Aether, Aldehyd, Aceton, Benzol, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Ameisenholzäther, Ameisenäther, Essigholzäther, Essigäther, Butterholzäther, Butteräther, Valerianholzäther.

Hinsichtlich der Bestimmung der Ausdehnung kommt die Construction der angewandten Thermometer und der Instrumente zur Messung der Volumsveränderungen, die Art, die Beobachtungen anzustellen, und die Art, sie zu berechnen, in Betracht.

Construction der Thermometer.

3) Unter einer sehr beträchtlichen Anzahl von Röhren fand ich bei sorgfältiger Kalibrirung nur sehr wenige genügend grofse Stücke, die sich bei genauer Untersuchung als gleich weit erwiesen. Die in dem Nachfolgenden mit 2, 3, 6, 7, 8 und 9 bezeichneten Thermometer haben Röhren, deren Kaliber bei der Prüfung sowohl mit langen als mit kurzen Quecksilberfäden als gleich weit erkannt wurde. Ich mufste solche Röhren aufsuchen, weil ich bei der Verfertigung der Thermometer die Methode nicht befolgen konnte, aus einer ungleich weiten Röhre ein genaues Thermometer zu machen; nämlich einen kleinen Quecksilberfaden in der Röhre so fortzuschieben, dafs sein eines Ende immer an die Stelle kommt, wo sich vorher das andere befand, die Standpunkte der Enden des Fadens zu bezeichnen, und die Zwischenräume in gleichviel Theile zu theilen. Es fehlte mir

druck für den Einflufs gefunden habe, der den elementaren Atomen angehört, um welche die Zusammensetzung differirt, denn auch Vergleichungen aus zwei Körpergruppen, in denen *S* verschieden ist, können übereinstimmende Resultate geben. Umgekehrt darf man aber auch bis jetzt nicht daraus, dafs bei Vergleichungen mitunter für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz eine verschiedene Siedpunktsdifferenz gefunden wird, schliefsen, dasselbe elementare Atom, oder derselbe Complex von elementaren Atomen, könne einen verschiedenen Einflufs auf den Siedepunkt ausüben. *Kp.*

Digitized by Google

an der dazu nöthigen Theilmaschine (die mir eine Vorrichtung, ein genau getheiltes Millimetermaafs genau übertragen zu können, hier nicht ersetzen konnte), und aufserdem kenne ich auch kein Mittel, einem Quecksilberfaden in einer sehr engen Glasröhre eine so sanfte Bewegung mitzutheilen, wie sie zur scharfen Einstellung, die hier unerläfslich ist, erfordert wird.

Aus diesen Röhren construirte ich die Thermometer mit aller Sorgfalt; ich versah sie mit kugelförmigen Behältern, weil das Anblasen von cylinderförmigen (aus der Masse der Röhre selbst) nicht gut gelang, wenigstens nicht so, dafs das Glas der Behälter sehr dünn geworden wäre, was ich doch zur Erzielung möglichster Empfindlichkeit wünschte. Cylinderförmige Behälter (von einer andern Glasröhre) an die Thermometerröhren anzulöthen, ist bekanntlich für die Anfertigung feiner und unveränderlicher Instrumente viel weniger rathsam, als das Anblasen des Behälters aus der Masse der Röhre selbst.

Es kommt bei solchen Untersuchungen viel darauf an, Thermometer mit möglichst unveränderlichem Nullpunkt zu haben, oder wenigstens solche, wo der Nullpunkt sich nicht während der Dauer Eines Versuchs ändert. Ich erreichte diefs dadurch, dafs ich jedes meiner Thermometer vor der Bestimmung der Fundamentalpunkte in einem Gefäfs mit Oel so stark als es anging, erhitzte, und dann langsam erkalten liefs, welche Operation ich mit jedem Instrument mehr als 50 Mal wiederholte. Die so erhaltenen Instrumente zeigten mir niemals eine plötzliche Aenderung des Nullpunkts nach vorausgegangener (mitunter bis gegen 160° steigender) Erhitzung; wohl aber zeigten mehrere eine langsame, nach einigen Monaten aufhörende Erhöhung des Nullpunkts, wie sie so vielfach beobachtet worden ist. Eine solche Erhöhung trat bei den Thermometern 2, 6, 7 und 8 ein, sie betrug im Maximum 0°,2; nach sechs Monaten nach der Verfertigung der Instrumente war eine Veränderung des Nullpunkts nicht mehr wahrzunehmen. Die Thermometer 3 und 9 zeigten von Anfang an einen unveränderlichen Nullpunkt.

Digitized by Google

Der Siedepunkt war im Dampf genommen (welcher das Thermometer, so weit das Quecksilber in der Röhre stand, umgab), und nach Regnault's Bestimmungen für den Siedepunkt des Wassers bei verschiedenen Barometerständen corrigirt worden.

Diese Thermometer waren mit willkührlicher (Millimeter-) Theilung auf der Röhre versehen; die Tabellen, welche zur Reduction der Angaben jedes Thermometers auf 100theilige Grade dienten, wurden umgerechnet, so wie eine merkbare Veränderung in den Fundamentalpunkten eintrat. — Diese Instrumente zeigten sich, was Empfindlichkeit und Uebereinstimmung betrifft, sehr genügend; der Durchmesser ihrer kugelförmigen Behälter war 10 bis 12 Mm.; 1° hatte an ihren Scalen eine Länge von 1,8 bis 2,3 Mm. Bei sehr zahlreichen Vergleichungen der Thermometer untereinander fand ich niemals eine Differenz ihrer Angaben, welche 0°,2 überstiegen hätte.

Construction der Dilatometer.

4) Zur Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten wählte ich die für diesen Zweck gebräuchlichste Methode, thermometerartige Apparate zu construiren, das Verhältniſs des Volums der Kugel derselben bis zum Nullpunkt der Scale zu dem Volum der Einheit der Scalentheilung zu ermitteln, und in einem solchen Apparat die Aenderung des Volums einer bestimmten Menge Flüssigkeit mit der Aenderung der Temperatur direct zu bestimmen. — Ich will diese thermometerartigen, zur Messung der Ausdehnung von Flüssigkeiten dienenden Apparate als *Dilatometer* benennen, da ich in dem Folgenden eine solche besondere Benennung nöthig habe; das neue Wort ist zwar tadelhaft gebildet, aber doch wenigstens leicht verständlich.

Ich wollte den zu construirenden Dilatometern ungefähr gleiche Dimensionen wie den Thermometern geben, was die Gröſse der Behälter betrifft; da die zu untersuchenden Flüssigkeiten sich alle viel stärker ausdehnen, als das Quecksil-

Digitized by Google

ber, so mufste ich die Röhren zu den Dilatometern weiter nehmen, als zu den Thermometern.

Wie oben angegeben, hatte ich bei dem Durchkalibriren sehr enger Röhren mehrere zur Construction von Thermometern hinreichend lange Stücke von gleicher Weite gefunden; aber so grofs auch die Anzahl von weiteren Thermometerröhren war, die ich prüfte, so fand ich doch nur ein einziges Stück von gleichem Kaliber und hinreichender (27 Cm.) Länge, um daraus ein Dilatometer verfertigen zu können. Ich construirte daraus das im Folgenden als Dilatometer *F* bezeichnete Instrument. Es war mir indefs darum zu thun, mehrere solcher Apparate anwenden zu können, und ich mufste deshalb versuchen, Röhren von ungleicher Weite anzuwenden. Folgende Methode gab mir sehr genügende Resultate.

5) Unter einem grofsen Vorrath von Thermometerröhren findet man bedeutend mehr ziemlich lange Röhrenstücke, deren Weite sich allmälig und ziemlich regelmäfsig ändert, als solche, die durchweg gleich weit sind. Ich suche die ersteren auf, indem ich bei dem Kalibriren mit einem etwa 30 Mm. langen Quecksilberfaden diesen für jede neue Messung um immer gleichviel weiter gleiten lasse, also sein Eines Ende successive auf 10, 50, 90, 130 Mm. u. s. f. von dem Einen Ende der Röhre bringe [1]), und die ersten und zweiten Differenzen unter den gemessenen Längen des Quecksilberfadens nehme. Ich verwerfe die Röhren, welche sich sprungweise ungleich weit zeigen, oder wo die zweiten Differenzen solcher Messungen noch keine Uebereinstimmung erkennen lassen; auf diejenigen hinreichend langen Röhrenstücke, wo diefs im Gegentheil der Fall ist, trage ich eine willkührliche Scale mit Genauigkeit auf. Ich bringe nun wiederum einen Quecksilberfaden von der angegebenen Länge hinein, lasse diesen allmälig durch die

1) Das Einstellen braucht nur approximativ zu seyn; so schwer ich es fand, in einer engen Glasröhre das Ende eines Quecksilberfadens auf einen feinen Strich scharf einzustellen, so leicht ist es, die Einstellung bis auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Millimeter genau vorzunehmen.

Digitized by Google

ganze Theilung hindurchgleiten, und notire die Stellen, welche seine Enden bei den Messungen auf der Scale einnehmen. Ich betrachte die bei jeder Messung gefundene Länge des Quecksilberfadens, als der Weite der Röhre, an dem Orte, der zwischen den Endpunkten des Quecksilberfadens liegt, umgekehrt proportional, suche aus den angestellten Messungen das Gesetz der Veränderung der Weite unter der Voraussetzung, dafs es durch eine Reihe höherer Ordnung ausgedrückt werden könne, bestimme für diese Reihe, die Weite oder den Inhalt des ersten Scalentheils als Einheit genommen, das summatorische Glied, und kann so berechnen wie viel Cubikeinheiten die Röhre von 0 bis x der Theilung fafst, den Inhalt des Röhrenstücks 0 bis 1 der Theilung als Cubikeinheit genommen. Man hat zwar häufig hier vergebliche Arbeit, und eine unbrauchbare Glasröhre, wenn nämlich die berechnete Reihe höherer Ordnung die Messungen nicht genau wiedergiebt, oder wenn die letzte Controle, die ich nie versäumte, nicht übereinstimmende Resultate giebt. Diese letzte Controle besteht darin, einen längeren Quecksilberfaden in die Röhre zu bringen, und die Standpunkte seiner Enden aufzuzeichnen. Diese unmittelbaren Aufzeichnungen ergeben die Länge des Quecksilberfadens verschieden, aber wenn sie nach der berechneten Summationsformel reducirt worden sind, so müssen sie alle diese Länge gleich ergeben, falls die Röhre und die für sie gefundene Correction brauchbar sind.

6) Ich habe auf diese Weise brauchbare Röhren zu fünf Instrumenten erhalten, welche in dem Folgenden als Dilatometer *A*, *B*, *C*, *D* und *E* bezeichnet sind. Alle mit diesen Apparaten genommenen Volumsbestimmungen mufsten nach der für jeden gültigen Reductionsformel corrigirt werden, was in der Art leicht geschieht, dafs man für jedes Instrument eine besondere ausführliche Reductionstabelle entwirft.

Da auf der Genauigkeit der angewandten Dilatometer die Zuverlässigkeit der ganzen Ausdehnungsuntersuchung beruht, und die angewandte Reductionsmethode einer mehr-

fachen Anwendung (z. B. für Construction von Th
tern) fähig erscheint, so will ich hier die genauer
mittheilen, wie sich die Reduction für die Röhre d
tometers D, eines Instruments von mittlerer Güte,
(Die Messungen sind in der Art angestellt, dafs die
theile von Millimetern unter der Lupe geschätzt wu

No.	Derselbe Quecksilberfaden stand zwischen	Hieraus		L berechn
		$S.$	$L.$	
1	0,2 und 33,0	16,60	32,8	32,74
2	27,1 - 60,0	43,55	32,9	32,86
3	50,4 - 83,3	66,85	32,9	32,98
4	69,8 - 102,9	86,35	33,1	33,10
5	91,0 - 124,2	107,60	33,2	33,26
6	115,0 - 148,5	131,75	33,5	33,45
7	148,0 - 181,8	164,90	33,8	33,74
8	179,6 - 213,7	196,65	34,1	34,07
9	208,9 - 253,3	231,10	34,4	34,18

Man kann die verschiedenen Längen des Quecksi
fadens als dem mittleren Ort des Standes desselben a
hörig betrachten, nach der ersten Beobachtung z. B.
Länge 32,8 als angehörig der Stelle 16,60 der Scale. N
man L die Länge des Quecksilberfadens an der Stel
der Scale, so ist die Weite der Röhre an dieser Stelle
portionirt $\frac{1}{L}$, oder, um Brüche zu vermeiden, $\frac{100}{L}$. Br
man alle obigen Beobachtungen in die Form $x+Sy+$
$-\frac{100}{L}=0$, nimmt man (zur Verminderung der Beoba
tungsfehler) die Summen der Gleichungen aus Beobacht
1, 2 und 3, aus 4, 5 und 6, aus 7, 8 und 9 als Bedingun
gleichungen, so findet man $x=3{,}058903$; $y=-0{,}0002960$
$z=-0{,}0000017034$. Sucht man mittelst dieser Werthe d
den beobachteten S zugehörigen L, so findet man dies
wie sie oben als berechnete den beobachteten zur Vergle
chung beigesetzt sind; sie stimmen mit diesen sehr genügen
überein.

Digitized by Google

Die Aenderung der Weite der Röhre wird also sehr genau ausgedrückt durch die Formel

$$W = 3,058903 - 0,00029604\,S - 0,0000017034\,S^2,$$

welche die Weite der Röhre an irgend einer Stelle S der Scale angiebt, bezogen auf die Weite der Röhre bei dem Nullpunkt der Scale $= 3,058903$.

Setzt man die Weite der Röhre bei dem letzteren Punkt $= 1$, so geht die vorhergehende Formel über in

$$W = 1 - 0,000096778\,S - 0,00000055685\,S^2.$$

Hieraus ergiebt sich die Summationsformel:

$$V = 1,000048296191\,S - 0,000048110574\,S^2 - 0,000000185617\,S^3,$$

welche angiebt, wie viel Volumeinheiten die Röhre von 0 bis zu S der Scale faſst, den Inhalt von 0 bis 1 der Scale als Volumeinheit betrachtet.

Zur Controle wurde nun der Stand eines längeren Quecksilberfadens an verschiedenen Stellen der Röhre beobachtet, und die Beobachtungen nach vorstehender Formel reducirt. Der Faden stand zwischen

(beobachtet)	0,3	und	85,0	;	85,1	und	171,2	;	164,9	und 253,0
(reducirt)	0,30	-	84,54	;	84,64	-	168,89	;	162,77	- 246,92
(Differenz)		84,24				84,25				84,15.

Diese Differenzen sind so nahe gleich, daſs die Röhre gewiſs als brauchbar und die gefundene Formel als eine solche betrachtet werden kann, welche die Angaben der uncylindrischen Röhre richtig auf die einer cylindrischen reducirt.

7) An die Dilatometer wurden nun Kugeln angeblasen, und diese in derselben Weise oft erhitzt und wieder abkühlen lassen, wie dieses oben (3) bezüglich der Thermometer angegeben wurde. Dann war für jedes Instrument der Inhalt der Kugel und der Röhre bis zu dem Nullpunkt der Scale im Verhältniſs zu dem Inhalt Eines reducirten Scalentheils (den Inhalt der Röhre von 0 bis 1 der Scale) zu bestimmen.

Zu dem Ende wurden die Instrumente gewogen und mit Quecksilber gut ausgekocht und gefüllt. Es wurde das Gewicht des Quecksilbers bestimmt, welches jedes Instrument

Digitized by Google

bis zu verschiedenen Stellen der Scalen anfüllte. Ablesen, bis zu welcher Stelle der Scale das Qu stand, tauchte das Dilatometer in ein grofses G Wasser von constanter Temperatur. Die Bestim fing ich immer damit an, dafs das Instrument bis an den oberen Punkt der Scale gefüllt war; dann (mittelst eines feinen Stahldrahts) etwas Quecksilb ausgenommen und wieder gewogen, und diefs wie Ebenso wurden mehrere Bestimmungen dafür gemac das Quecksilber das Dilatometer bis nahe zu dem sten Punkt der Scale anfüllte, und einige Controlb tungen für Anfüllung bis etwa zur Mitte der Scale der Quantität Quecksilber, welche das Dilatometer bi zu dem untersten Punkt der Scale erfüllte, wurde noch bestimmt, welche Veränderung im Stand des silbers einer gewissen Veränderung in der Temperatu spräche, um eine Correction für die Ablesungen anb zu können, falls das Wasser, worin ein Dilatomet dem Ablesen eingetaucht war, während der Dauer der suche für Ein Instrument seine Temperatur änderte; Correction war nur selten nöthig und dann höchst trächtlich.

Die Wägungen wurden auf einer Wage von Stau ger in Giefsen ausgeführt, welche bei 100 Grm. Bela auf jeder Schale 0,1 Milligramm noch sehr deutlich ang die Gewichte waren neuerdings revidirt und richtig b den worden.

8) Folgende Bestimmungen, für das Dilatometer D macht, gestatten ein Urtheil über die Genauigkeit d Versuche. Die angegebenen Gewichte des Quecksil sind auf den luftleeren Raum reducirt; die Reduction Ablesungen auf der Scale ist nach dem oben (6) Mi theilten ausgeführt; die Temperatur des Wassers, in chem sich das Dilatometer behufs der Ablesungen befa variirte während der ganzen Versuchsreihe nicht um 0°,

Digitized by Google

No.	Das Instrument war mit Quecksilber gefüllt bis		Gewicht des Quecksilbers	
	abgelesen	reducirt.	beobachtet.	berechnet.
1	245,5	239,87	17,6976	17,6975
2	242,9	237,41	17,6886	17,6887
3	241,4	236,03	17,6838	17,6837
4	137,1	135,74	17,3230	17,3235
5	134,8	133,50	17,3144	17,3154
6	27,1	27,06	16,9333	16,9331
7	19,8	19,78	16,9067	16,9070
8	18,3	18,28	16,9017	16,9016

Setzt man den Inhalt des Instruments bis zu dem Nullpunkt der Scale (bezogen auf den Inhalt Eines reducirten Scalentheils) $=K$, die Zahl der reducirten Scalentheile, die bei einer Beobachtung mit Quecksilber gefüllt waren, $=S$, und das dafür beobachtete Gewicht des Quecksilbers $=Q$, so gilt die Gleichung $(K+S)x=Q$, wo K und x unbekannte Gröfsen sind (x das Gewicht Quecksilber, welches Einen reducirten Scalentheil erfüllt). Diese Gleichung wird bequemer für die Rechnung, wenn man $\frac{1}{x}=y$ setzt, zu $K+S-Qy=0$.

Nimmt man aus den drei ersten und aus den drei letzten der angeführten Beobachtungen die arithmetischen Mittel, so erhält man als Bedingungsgleichungen:

$$K+237,77-176900\,y=0 \text{ und } K+21,71-16,9139\,y=0.$$

und hieraus:

$$K=4686,98;\; y=278,392; \text{ also } x=0,00359206.$$

Berechnet man mit diesen Gröfsen für jedes beobachtete S das zugehörige Q, so findet man die in der vorhergehenden Tabelle als berechnete Quecksilbergewichte angegebenen, mit den Beobachtungen sehr genau übereinstimmenden Gröfsen.

In gleicher Weise, und durch eben so viele Wägungen, wurden diese Bestimmungen für jedes der andern Dilatometer ermittelt.

9) Für jedes dieser Dilatometer war nun noch die Gröfse

Digitized by Google

der Glasausdehnung zu ermitteln; diese direct zu bestimmen ist wegen der Verschiedenheit derselben nothwendig.

Ich habe diese Bestimmungen auf die gebräuchliche Weise gemacht, die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in diesen Glasgefäfsen mit der als genau bekannt vorausgesetzten wahren zu vergleichen, und aus der Differenz auf die Ausdehnung des Glases zu schliefsen. Diese Methode empfiehlt sich durch leichte Ausführbarkeit, aber sie hat den Nachtheil, dafs sich die ganze Unsicherheit in der Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung auf eine weit kleinere (nur $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{7}$ so grofse) Gröfse wirft; die Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung läfst zudem in gleicher Weise die Unsicherheit in den unmittelbaren Beobachtungen sich auf eine kleinere Gröfse concentriren. Hat man z. B. die scheinbaren Volume des Quecksilbers bei 0° und bei 100° nur um ein Zehntausendtheil unsicher bestimmt, so ergiebt sich aus ihnen die scheinbare Ausdehnung um etwa ein Hunderttheil unsicher. Ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers um ein Hunderttheil unsicher bestimmt, so ergiebt sich daraus die Glasausdehnung um 6 bis 7 Hunderttheile unsicher.

In der Zeit, wo ich die Bestimmung der Glasausdehnung zu machen hatte, konnte ich mir Eis oder Schnee nicht verschaffen. Meine Beobachtungen gaben deshalb nicht unmittelbar das scheinbare Volum des Quecksilbers in den (wie Thermometer gefüllten) Dilatometern bei 0° und bei 100°, sondern bei 16° bis 18° als unterer, und bei der Wärme des Dampfs von siedendem Wasser als oberer Temperatur. Aus diesen Beobachtungen wurde berechnet, welches Volum das Quecksilber in jedem Dilatometer bei 0° und bei 100° erfüllt hätte. Ist das erstere $= V$, das letztere $= V_1$, D die wahre Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° (0,018018 nach Dulong und Petit), Δ die scheinbare, und K die cubische Ausdehnung des Glases für dieses Temperaturintervall, so ist bekanntlich $\Delta = \frac{V_1 - V}{V}$,

und $K = \frac{V}{V_1}(D - \Delta)$. Nach dieser Formel sind die im Fol-

gen-

genden angegebenen Werthe für die cubische (und daraus für die lineare) Glasausdehnung berechnet. (Das Resultat ergiebt sich etwas verschieden, je nach der Differenz der Temperaturen, für welche V und V_1 gelten; ich habe hier, wie es meistens geschehen ist, die für das Temperaturintervall 0 bis 100° gültigen Werthe von V und V_1 in Rechnung gebracht.)

10) Das Dilatometer B ist aus weifsem französischen Glase verfertigt, die andern aus hartem, in's Grünliche spielenden deutschen Glase, und zwar die letztern alle aus Röhren von derselben Sendung, und also muthmafslich von derselben Schmelzung. — Die Kugeln der Dilatometer B und E zerbrachen, als ich diese Instrumente zum ersten Male fertig gemacht und ihre Glasausdehnung bestimmt hatte (die hier erhaltenen Resultate sind unter B_1 und E_1 angeführt); ich versah sie mit neuen Kugeln, bestimmte wiederum ihre Volumverhältnisse wie oben (7 und 8) angegeben, und auch noch einmal die Glasausdehnung; diese zweiten Bestimmungen, welche unten für B_2 und E_2 angeführt werden, sind die, nach welchen in dem Folgenden bei Benutzung dieser Dilatometer gerechnet wurde.

Dilatometer.	Beobachtet: Volum des Quecksilbers.	
B_1	4180,54 bei 17°,20	4233,21 bei 99
B_2	3588,50 - 17 ,89	3633,64 - 99
A	6208,95 - 17 ,48	6287,95 - 99
C	3931,03 - 16 ,19	3981,58 - 99
D	4703,09 - 17 ,17	4763,46 - 99
E_1	3308,91 - 17 ,08	3351,24 - 99
E_2	4709,70 - 17 ,91	4769,80 - 99
F	3727,07 - 16 ,99	3774,76 - 99

Unter den Dilatometern aus derselben Art von G zeigen *C* und *D* den gröfsten Unterschied in der Glas dehnung; er beläuft sich auf $\frac{1}{75}$ des ganzen Werths. sich der Unterschied in den Bestimmungen der Ausdehn des Glases derselben Röhre (B_1 und B_2, E_1 und E_2) bis auf $\frac{1}{100}$, resp. $\frac{1}{67}$, beläuft, so wird es sehr wahrsch lich, dafs die Ausdehnung jener verschiedenen Glasröh von derselben Sendung wirklich verschieden ist. — Pie (*Ann. de chim. et de phys. III^me^ Serie, T. XV, p.* 335) f dafs Glasröhren aus derselben Schmelzung einen bis a des ganzen Werths sich belaufenden Unterschied in der A dehnung zeigen können.

11) Das Quecksilber, dessen scheinbare Ausdehnun diesen Versuchen bestimmt wurde, hatte ich durch an tendes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, und d durch Schütteln mit Wasser, bis das Ablaufende nicht m auf Barytlösung reagirte, gereinigt. Ich habe später specifische Gewicht desselben bestimmt. Eine Glaskugel sehr enger Röhre fafste, in schmelzendem Schnee und einen an der Röhre befindlichen Strich gefüllt, 4,3373 W ser und 58,9703 Quecksilber (die Gewichte sind auf luftleeren Raum reducirt). Hieraus ergiebt sich das s Gewicht des Quecksilbers bei 0° gegen das des Was bei 0° zu 13,596, und das des Quecksilbers bei 0° ge das des Wassers bei 4° zu 13,595. Regnault (*Ann chim. et de phys. III^me^ Serie, T. XIV, p.* 236) fand für letztere 13,596.

Digitized by Google

Berechnet: Volum des Quecksilbers bei 0°.	100°.	Scheinbare Ausdehn. d. Quecksilb. 0—100°.	Glasausdehnung 0—100°. cubische.	lineare.
4169,496	4233,704	0,0153995	0,0025788	0,0008596
3578,624	3633,828	0,0154260	0,0025526	0,0008509
6192,058	6288,694	0,0156064	0,0023746	0,0007915
3921,170	3982,073	0,0155318	0,0024482	0,0008161
4690,458	4764,026	0,0156846	0,0022974	0,0007658
3300,109	3351,637	0,0156140	0,0023670	0,0007890
4696,533	4770,050	0,0156535	0,0023281	0,0007760
3717,218	3775,207	0,0156001	0,0023807	0,0007936

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch die Ausdehnung des (weifsen französischen) Glases bestimmt, aus welchem die hier gebrauchte Glaskugel geblasen war. Wie angegeben, fafste dieselbe bis zum Strich bei 0° 58,9703 Grm. Quecksilber. In dem Dampf von Wasser, welches bei (auf 0° reduc.) $742^{mm},0$ Barometerstand kochte, also bei 99°,3, fafste sie bis zum Strich 58,0806 Grm. Heifst die wahre Ausdehnung des Quecksilbers D, P das Gewicht bei 0°, P_1 das Gewicht bei der höheren Temperatur, K die cubische Ausdehnung des Glases für dieses Temperaturintervall, so findet man aus der Formel $D = \frac{P - P_1}{P_1} + \frac{P}{P_1} K$ die cubische Glasausdehnung für 0 bis 99°,3 zu 0,0025352, oder für 0 bis 100° die cubische zu 0,0025531, und die lineare zu 0,0008510.

Anstellung der Ausdehnungsversuche.

12) Die Dilatometer wurden mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, so dafs diese bei der niedrigsten Temperatur, für welche noch eine Bestimmung gemacht werden sollte, bis nahe an dem untersten Punkt der Scale stand. Um die Dilatometer bequem und ohne Verunreinigung der Flüssigkeit füllen zu können, bog ich die Röhren derselben etwa 2 Cm. von dem oberen Ende unter einem etwas spitzen Winkel um; mit diesem umgebogenen Ende tauchte das Dilatometer (Fig. 1, Taf. I) in ein Gefäfs, welches die einzu-

Digitized by Google

füllende Flüssigkeit enthielt, und wurde so auf bekannte Art, durch Erwärmen, Abkühlenlassen, Siedenlassen der eingetretenen Flüssigkeit und nochmaliges Abkühlenlassen, schnell fast ganz gefüllt. Die kleine Luftblase, die nach diesen Operationen sich meist noch in der Kugel zeigte, entfernte ich, indem ich das Dilatometer aufrecht stellte, die Luftblase durch Erwärmung der Kugel in die Röhre trieb, dann das umgebogene Ende des Dilatometers unter fortwährender Erwärmung der Kugel wieder in das Gefäfs mit Flüssigkeit tauchte, und nun wiederum die Flüssigkeit in der Kugel zum Kochen brachte. (Hinsichtlich des Einfüllens solcher Flüssigkeiten, die besonders schwer luftfrei zu erhalten sind, z. B. des Wassers, vergl. bei den speciellen Angaben darüber.)

Nach der Füllung und eingetretener Abkühlung wurde, was sich etwa zu viel von Flüssigkeit in dem Instrument befand, durch Erwärmung ausgetrieben, und nachher der Theil der Röhre, welcher bei niedrigerer Temperatur nicht mit Flüssigkeit gefüllt war, wiederholt und stark über Kohlen erhitzt. Letzteres geschah, um die an den inneren Wandungen der Röhre anhängende Flüssigkeit zu entfernen. Man hat gegen die hier angewandte (thermometrische) Methode, die Ausdehnung zu bestimmen, eingewandt, es lasse sich nicht vermeiden, dafs Flüssigkeit an den Wandungen der Röhre adhärire. Bei Versuchen, die bei sinkender Temperatur angestellt werden, müsse diefs jedenfalls von Einflufs seyn, und bei Versuchen, die bei steigender Temperatur angestellt werden, in dem Falle, dafs vorher schon die Wandungen der Röhre benetzt waren (man kann glauben, die Ausdehnung müsse zu grofs gefunden werden, indem z. B. zu der Flüssigkeit, die durch Ausdehnung obere Räume der Dilatometerröhre erfüllt, noch die komme, welche schon durch Adhäsion sich in diesen Räumen befand). Directe Versuche haben mir gezeigt, dafs diese Fehlerquelle von nur höchst unbedeutendem Einflufs ist. Mit Dilatometern, deren Röhren Wandungen von verschieden grofser Oberfläche hatten (wo der innere Querschnitt der einen oval,

der der andern kreisrund war), erhielt ich übereinstimmende Resultate. Ich stellte noch Versuche in folgender Art an: Ein Dilatometer war mit Flüssigkeit gefüllt, und der leere Theil der Röhre durch öfteres und starkes Erhitzen gut getrocknet; ich liefs dann die Flüssigkeit durch Erwärmung bis nahe an das obere Ende des Dilatometers steigen, und fand, dafs sie nach dem Erkalten in dem Dilatometer fast genau eben so viel Raum einnahm, als vorher bei derselben Temperatur. An dem Dilatometer *C* beobachtete ich z. B., dafs Fuselalkohol das Instrument für 18°,84 bis 10,0, für 16°,43 bis 2,1 der Scale anfüllte; hiernach hatte es dasselbe für 16°,16 bis 1,21, für 16°,38 bis 1,94 erfüllt. Ich beobachtete weiter, nachdem das Instrument erwärmt worden war, die Flüssigkeit die Wandungen eines 237 Mm. langen Röhrenstücks erfüllt hatte, und Alles wieder abgekühlt war, den Stand 0,9 für 16°,16, 1,9 für 16°,38; die Abweichung dieser Zahlen von den im Vorhergehenden bestimmten entspricht nur 0°,09, resp. 0°,01 Temperaturdifferenz zwischen dem Dilatometer und dem angewandten Thermometer. — An demselben Dilatometer beobachtete ich, dafs Buttersäure für 17°,67 bis 8,1, für 15°,88 bis 1,2 der Scale stand; also für 16°,69 bis 4,33. Nachdem die Flüssigkeit ein 225 Mm. langes Stück der Dilatometerröhre benetzt hatte, fand ich sie für 16°,69 bis 4,0 der Scale; die Abweichung entspricht 0°,09 Temperaturdifferenz des Dilatometers und des Thermometers. — Bei meinen Ausdehnungsversuchen konnte übrigens diese Fehlerquelle nie von solchem Einflufs seyn, wie in den angegebenen Fällen, weil die Röhren der Dilatometer stets sorgfältig getrocknet waren, und während Einer Versuchsreihe im Allgemeinen die Temperatur immer stieg; bei den Beobachtungen, wo die Temperatur vorher etwas gesunken war, betrug diese Erniedrigung immer nur wenige Grade, und das Röhrenstück, welches leer und an den Wandungen benetzt war, hatte also da immer eine verhältnifsmäfsig unbeträchtliche Länge.

13) Während der Versuche, und in den Zwischenräumen, wo die Dilatometer leer waren, war ihr offenes Ende

Digitized by Google

durch ein röhrenförmiges Hütchen von Caoutchouc, welches an die Dilatometerröhre eng anschlofs, verwahrt. — Da alle hier untersuchten Flüssigkeiten unzersetzt flüchtig sind, konnte das Reinigen der damit angefüllt gewesenen Dilatometer durch öfteres Erhitzen und Abkühlenlassen geschehen; die Dilatometer wurden zu dem Ende in einen Kasten von Messingblech gelegt, und dieser oft wiederholt auf Kohlen erhitzt und erkalten gelassen. Keine der untersuchten Flüssigkeiten hinterliefs hierbei einen sichtbaren Rückstand in den Dilatometerkugeln, aufser die (übrigens zuletzt untersuchte) Buttersäure; bei dem Reinigen der damit gefüllt gewesenen Dilatometer blieb in den Kugeln ein äufserst schwacher, ringförmiger, kohliger Rückstand, welcher durch rauchende Salpetersäure weggeschafft werden konnte. — Vor der Füllung eines jeden Dilatometers wurde es noch mit der zu untersuchenden Flüssigkeit sorgfältig ausgespült.

14) Bei der Construction des Apparats, mittelst dessen ein Dilatometer und ein Thermometer auf gleiche Temperatur zu bringen waren, mufste ich mich von Rücksichten auf beschränkte Localität und den Umstand, dafs ich allein experimentirte, leiten lassen. Bei den Beobachtungen für 0° steckten die Dilatometer in schmelzendem Schnee oder zerstofsenem Eis (wobei stets auch die Lage des Nullpunkts der angewandten Thermometer controlirt wurden). Bei den Beobachtungen von 0 bis 30° etwa tauchten die Instrumente mit den Kugeln in dieselbe horizontale Schicht einer fleifsig umgerührten grofsen Quantität Wasser, dessen Temperatur bei wenig davon verschiedener Luftwärme sich hinlängliche Zeit hindurch constant erhielt, um sichere Beobachtungen machen zu lassen. Für die Bestimmungen bei höheren Temperaturen diente der Fig. 2, Taf. I, abgebildete Apparat. In ein nahe cylindrisches Becherglas (von 7 Cm. Durchmesser und 11 Cm. Höhe) war mittelst eines oben eingefügten Ringes von Korkholz ein kleineres Becherglas (von 5 Cm. Durchmesser und 9 Cm. Höhe) gesteckt. Der Zwischenraum zwischen beiden und das kleinere Becherglas selbst waren mit Oel gefüllt, und das letztere oben mit einer dünnen Scheibe

von Korkholz verschlossen. In dieser befand sich eine rectanguläre (durch einige passende Korkstücke verschliefsbare) Oeffnung, durch welche die Kugeln des Dilatometers und des Thermometers in das Oel gesenkt werden konnten; diese Instrumente selbst waren verschiebbar an ein Stativ befestigt, indem ihre Röhren mittelst einiger Korkstücke zwischen horizontal herausragende Drähte geklemmt waren. Das gröfsere Becherglas stand auf einem Blech mit drei Füfsen, unter welchem eine Lampe Platz hatte. Die Kugeln des Dilatometers und des Thermometers wurden dicht nebeneinander in die Mitte des mit Oel gefüllten inneren Gefäfses, symmetrisch gegen die Wandungen desselben und in Eine horizontale Ebene gestellt. Ueber der Korkscheibe lagen mehrere Schirme von dickem Papier, welche die Luft um die Scalen des Thermometers und des Dilatometers vor zu starkem Einflufs der Lampe und der erhitzten Gefäfse schützten; ein Thermometer, welches sich mit seiner Kugel zwischen diesen Scalen befand und auf und ab verschoben werden konnte, gab die Temperatur der aus dem erhitzten Oel herausragenden Scalen und der darin enthaltenen Flüssigkeiten an. Fig. 2, Taf. I, zeigt diese einfache Vorrichtung ohne die Papierschirme.

15) Bei der Erwärmung des äufseren Gefäfses theilt sich die Wärme dem Oel in dem inneren Glase nur langsam mit. Wird die Lampe unter dem äufseren Gefäfse ausgelöscht (bei höheren Temperaturen ihre Flamme verkleinert), so wird das Oel in dem inneren Gefäfs noch wärmer, während das Oel in dem Zwischenraum schon erkaltet. Das Thermometer und das Dilatometer zeigen noch steigende Temperatur an, aber die Veränderung wird immer unbeträchtlicher, und allmälig tritt ein stationärer Stand für beide Instrumente ein, der lange genug andauert, um oft wiederholte Ablesungen zu gestatten und die (mindestens höchst annähernde) Gleichheit der Temperatur der Dilatometer- und der Thermometerkugel voraussetzen zu lassen. Auf diese Art wurden die *Maximumbeobachtungen* angestellt; die *Minimumbeobachtungen* in ähnlicher Weise, indem, wenn das

Digitized by Google

Thermometer und das Dilatometer sinkende Temperatur anzeigten, die Flamme der Lampe wieder angezündet (bei höheren Temperaturen verstärkt) wurde, wo auch wieder die Angaben beider Instrumente allmälig stationär werden und lange Zeit bleiben, ehe ein Steigen der Temperatur in dem inneren Glase eintritt.

Durch angemessene Regulirung der Flamme kann man die so eintretenden stationären Maximum- und Minimumtemperaturen ziemlich lange andauern lassen, aber bei der Verschiedenheit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der der Flüssigkeiten in den Dilatometern hält es doch sehr schwer, dafs beide genau dieselbe Temperatur annehmen. Es mufs dieses um so schwerer der Fall seyn, je verschiedener die specifische Wärme des Quecksilbers von der der Flüssigkeit in dem Dilatometer ist, und in der That zeigen meine Beobachtungen an der Flüssigkeit, welche die abweichendste specifische Wärme hat, an dem Wasser, dafs für höhere Temperaturen bei den Minimumbeobachtungen das Wasser im Dilatometer nicht so stark erkaltete als das Quecksilber im Thermometer, und dafs bei den Maximumbeobachtungen das Wasser sich nicht so stark erwärmte als das Quecksilber. Den Einflufs, den diese Fehlerquelle ausübte, beseitigte ich dadurch, dafs ich zur Berechnung der Interpolationsformeln jede Bedingungsgleichung aus durchschnittlich gleichviel Maximum- und Minimumbeobachtungen ableitete (vergl. unten 22). Meine Versuche mit dem Wasser sind, von dieser Seite betrachtet, am unsichersten; dafs die aus ihnen abgeleiteten Resultate mit den Ergebnissen früherer ausgezeichneter Untersuchungen sehr genau übereinstimmen, zeigt wohl, dafs nach der angegebenen Methode sich die Einflüsse der in Rede stehenden Fehlerquelle genügend compensiren. Unbeträchtlicher ist dieselbe bei den andern Flüssigkeiten, deren specifische Wärme von der des Quecksilbers weniger verschieden ist; hier ist ein derartiger Einflufs nur selten, und dann schwach, bemerkbar.

Die Volumsbestimmungen, wobei die Instrumente in schmelzenden Schnee oder in Wasser von constanter Tem-

Digitized by Google

peratur tauchten, sind in dem Folgenden gar nicht, diejenigen, welche bei Maximumsbeobachtungen erlangt wurden, durch ein beigefügtes +, und diejenigen, welche bei Minimumsbeobachtungen erlangt wurden, durch ein beigefügtes — bezeichnet.

16) Ich konnte die Dilatometer nicht länger als etwa 28 Cm. machen, da ich sie sonst auf meiner Wage nicht bequem wägen konnte. Die Kugeln daran durften nicht gar zu klein seyn, da sich sonst die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, und also noch mehr die Glasausdehnung (vgl. 9), nicht mit hinlänglicher Schärfe hätte bestimmen lassen. Da sich die andern Flüssigkeiten viel stärker ausdehnen, so erfüllten sie meist die Dilatometer bis an das Ende der Scale schon bei Temperaturen, die noch weit von denen entfernt waren, bis zu welchen ich die Beobachtungen anzustellen wünschte. In diesem Fall wurde ein Theil der Flüssigkeit herausgenommen, so dafs ungefähr bei der Temperatur, für welche die Flüssigkeit bei den ersten Versuchen bis am oberen Ende der Dilatometerscale stand, sie es nunmehr bis nahe zu dem unteren Punkt der Scale ausfüllte; die Kugel des Dilatometers wurde so warm gehalten, dafs die Flüssigkeit sich nicht ganz in sie zurückzog, und der leere Theil der Röhre stark und oft erwärmt; dann wurden die Versuche für die höheren Temperaturen angestellt, wie vorher für die niederen. Das Herausnehmen eines Theils der Flüssigkeit geschah entweder einfach durch Erwärmung der Kugel, bis genug Flüssigkeit aus dem Dilatometerrohr ausgetropft war, oder (falls die Erwärmung bis über den Siedepunkt der Flüssigkeit hätte gesteigert werden müssen) durch Erwärmung der Kugel, bis die Flüssigkeit nahe am oberen Ende der Röhre stand, und Erhitzung der Röhre an dem unteren Ende der Scale, wo die im oberen Theil der Röhre enthaltene Flüssigkeit durch Dampfbildung hinausgeschleudert wurde.

17) Bei der Bestimmung der Ausdehnung durch nur Eine Versuchsreihe oder mittelst Eines Dilatometers lernt man die Gränze der Unsicherheit der Resultate nicht mit

Digitized by Google

Gewifsheit kennen. Die Formel, welche man nach solchen Bestimmungen berechnet, kann mit diesen sehr wohl übereinstimmen, ohne dafs diefs die Richtigkeit derselben beweist; eine Ungenauigkeit in der Ermittlung des Cubikinhalts der Kugel des Dilatometers im Verhältnifs zu dem Eines Scalentheils kann z. B. begangen worden seyn, ohne dafs diefs die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Volume merkbar afficirt. Aehnlich geht es mit jedem constanten Fehler, der einem Instrument oder einer Versuchsreihe anhaftet. Ich habe deshalb die Ausdehnung jeder Flüssigkeit wenigstens zwei Mal, mit verschiedenen Thermometern und Dilatometern, untersucht. Nur auf diese Art bekommt man ein richtiges Urtheil, wie genau man die Ausdehnung der vor sich gehabten Flüssigkeit bestimmt hat.

Berechnung der Ausdehnungsversuche.

18) Die Berechnung [1]) der Ausdehnungsversuche fafst in sich die Correction der unmittelbaren Beobachtungen und die Ableitung von Interpolationsformeln aus ihnen.

1) Diese Rechnungen sind, wie alle derartigen sich immer wiederholenden, recht langweilig; man kann sie indefs auch ohne Noth noch langweiliger machen, als sie schon an und für sich sind. So hat Pierre in seiner schätzbaren oben citirten Arbeit alle Ausdehnungsversuche bis auf elf Decimalstellen berechnet. Das ist zu viel; bei dem Aether z. B. entspricht eine Aenderung von 1 in der fünften Decimale des Volums (dasselbe bei $0^0 = 1$ gesetzt) einer Temperaturveränderung von nur etwa $0^0{,}006$, bei dem Alkohol einer solchen von etwa $0^0{,}008$. Ich glaube deshalb, dafs bei diesen Körpern die Berechnung bis zur fünften Decimale sehr hinreichend ist; nur bei dem Wasser, wo unter allen hier untersuchten Flüssigkeiten einer bestimmten Volumsveränderung die gröfste Temperaturveränderung entspricht, habe ich bis auf 6 Decimalen gerechnet. — Uebrigens sind Pierre's Versuche (so viel ich aus einigen Bestimmungen ersehen kann, die ich bei ihm für gleiche oder nahe gleiche Temperaturen gefunden habe) schon in der vierten Decimale nicht mehr zuverlässig. So ergeben seine Versuche No. 16 und 20 der zweiten Reihe für Holzgeist (*Ann. de chim. et de phys. III. Serie, T. XV, p.* 357) für $49^0{,}83$ das Volum 1,06442092709, für die höhere Temperatur $49^0{,}88$ aber das kleinere Volum 1,06412585972. Seine Versuche No. 14 der ersten und 13 der dritten Reihe (*p.* 359) geben für die, wohl identischen, Temperaturen $45^0{,}52$ und $45^0{,}51$ die Volume 1,05647297906 und

Die erste Reduction, über welche hier Nichts weiter gesagt zu werden braucht, ist die der unmittelbaren Angaben der willkührlich getheilten Thermometer auf 100theilige Grade, und die der Dilatometer mit nicht cylindrischer Röhre auf wahre Volumeinheiten. Ueber letztere Reduction wurde oben (5 und 6) gesprochen.

Die Angaben des Thermometers müssen aber weiter corrigirt werden, wenn das Quecksilber in der Röhre oder einem Theil derselben eine andere Temperatur hat, als das in der Kugel. Bezeichne T die unmittelbare Angabe eines solchen Thermometers, N (gleichfalls in 100theiligen Graden ausgedrückt) die Länge des Quecksilberfadens in der Röhre, welcher eine andere Temperatur t hat, so ist die corrigirte Temperaturangabe: $T+N.(T-t).0{,}000154$ (letztere Gröfse ist als die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas genommen). Da diese Correction so sehr oft vorkommt, so erleichtert man sich ihre Berechnung durch den Gebrauch einer Tabelle, welche sie für die verschiedenen Werthe von N und von $(T-t)$, beide von 5 zu 5 Graden fortschreitend, angiebt.

19) Die Angaben des Dilatometers erfordern gleichfalls eine solche Correction [1]). Heifse E die Anzahl mit Flüs-

1,05631254942. Diefs zeigt wohl, dafs hier der Luxus mit Decimalstellen etwas zu weit getrieben wurde.

1) Um Undeutlichkeit zu vermeiden, hebe ich besonders hervor (was sich zwar schon aus dem Vorhergehenden und dem Obigen ergiebt), dafs ich unter *Reduction* des Volums die Entfernung der Fehlerquelle verstehe, welche in der nicht cylindrischen Gestalt der Dilatometerröhre ihren Grund hat, unter *Correction* aber die Entfernung der Fehlerquelle, die in einer Differenz der Temperatur der Flüssigkeit in der Dilatometerkugel und der Dilatometerröhre begründet ist. Ist z. B. beobachtet, dafs bei einer gewissen Temperatur das Dilatometer D bis zum 200sten Theilstrich auf der Scale erfüllt war, so giebt die oben (6) mitgetheilte Reductionsformel an, dafs dieser Raum von 0 bis zu 200 der Dilatometerröhre $=196{,}61$ reducirten Volumeinheiten oder Scalentheilen ist, den Raum von 0 bis 1 der Scale als Volumeinheit genommen. Da das Dilatometer D (nach 8) in der Kugel und der Röhre bis zu 0 der Scale 4686,98 solcher Volumeinheiten fafst, so ist das hiernach bestimmte reducirte Volum $=4686{,}98+196{,}61=4883{,}59$. Für diese Bestimmung kann nun noch eine, oben zu besprechende, Correction nöthig seyn.

Digitized by Google

sigkeit gefüllter (reducirter) Scalentheile, welche ei
dere Temperatur haben, als für welche eine Volum
mung gerade gemacht wird; heifse x diese andere T
ratur; V_x das aus den uncorrigirten Beobachtungen er
mene (reducirte) Volum, welches die Flüssigkeit im
tometer bei x^0 einnimmt; y die corrigirte Temperatu
welche eine Volumbestimmung gerade gemacht wird;
bei dieser Bestimmung beobachtete (reducirte) Volu
ist die Correction, welche letzterer Bestimmung zuzu
ist, $= \frac{E(V_y - V_x)}{V_x}$. Man reicht mit dieser ersten N
rungsformel nicht aus, wenn die Correction selbst be
tend ist; man mufs in diesem Fall das gefundene corri
Volum an die Stelle von V_y in die Correctionsformel
führen, und damit fortfahren, bis eine Wiederholung
Rechnung die Correction nicht erheblich geändert ergie

Bei denjenigen Versuchsreihen, wo ein Theil der zu
in dem Dilatometer enthalten gewesenen Flüssigkeit au
trieben worden war (vergl. 16), konnte V_x nicht unmit
bar bestimmt werden, weil die noch im Dilatometer enth
tene Menge Flüssigkeit sich bei x^0 ganz in die Kugel
rückgezogen hätte (der Werth von x wich immer nur
wenige Grade von der Temperatur der Luft in dem Zi
mer ab). Aber dann ging immer eine Versuchsreihe vo
aus, in welcher V_x direct bestimmt worden war, und mi
telst dieser konnte dann darauf geschlossen werden, w
grofs V_x für die andere Versuchsreihe war. (V_x braucl
zur Ausführung der Correction nicht in gröfster Schärfe be
kannt zu seyn.)

Bei Versuchen mit Alkohol hatte z. B. x die Werth
22 bis 25°, und es ergaben die Beobachtungen, dafs di
in dem Dilatometer zuerst enthaltene Menge Alkohol er-
füllte bei 22° 4790, bei 25° 4805, bei 44°,3 4908, und
bei 50°,3 4942 Volumeinheiten. Es wurde dann Alkohol
herausgetrieben, die rückständige Menge erfüllte bei 47°,8
4701 Volumeinheiten. Die bei den ersten Versuchen an-
gewandte Menge Alkohol hätte bei dieser Temperatur er-

füllt 4928 Volumeinheiten; also wäre das Volum des nach dem Heraustreiben noch im Dilatometer enthaltenen Alkohols bei 22° 4569, bei 25° 4584 gewesen. Aus diesen Bestimmungen wurde V_x für die Versuche, wo sich weniger Alkohol im Dilatometer befand, ermittelt.

Wenn die niedrigste Temperatur (sie heiſse z) in einer Versuchsreihe, die nach dem Herausnehmen eines Theils der Flüssigkeit angestellt wurde, einigermaſsen beträchtlich über der höchsten Temperatur aus derjenigen Versuchsreihe lag, wo die Bestimmungen für die Temperaturen x wirklich gemacht wurden, so berechnete ich einige Beobachtungen der letztern Versuchsreihe vorläufig nach der Formel $a+bt+ct^2$, und schloſs so auf das Volum, welches die in dieser Versuchsreihe angewandte Menge Flüssigkeit bei der Temperatur z aus der andern Versuchsreihe erfüllt hätte. So konnten auch hier die Werthe von V_x für die Versuchsreihe mit verminderter Menge Flüssigkeit berechnet werden.

Die in dem Folgenden als beobachtet mitgetheilten Temperatur- und Volumbestimmungen sind sämmtlich auf die hier angegebene Weise corrigirt. — Die Volumbestimmungen sind Bestimmungen des *scheinbaren* Volums, wenn die Ausdehnung des Glases der Dilatometer nicht in Rechnung gebracht wurde, des *wahren* in dem entgegengesetzten Fall.

20) Aus den Beobachtungen muſsten Interpolationsformeln abgeleitet werden.

Die (scheinbare oder wahre) Ausdehnung aller von mir untersuchten Flüssigkeiten, mit alleiniger Ausnahme des Wassers, läſst sich für das ganze Temperaturintervall, innerhalb dessen ich für jede beobachtete, durch die bekannte Formel

$$V=1+xt+yt^2+zt^3,$$

(wo V das scheinbare oder wahre Volum, auf das bei 0° als Einheit bezogen, t irgend eine Temperatur, x, y und z aus den Beobachtungen zu bestimmende Gröſsen bedeuten) genau ausdrücken. Die Ausdehnung des Wassers läſst sich durch diese Formel weder für das Temperaturintervall 0 bis 100°, noch überhaupt für ein gröſseres, treu wiedergeben, wohl aber für kleinere Intervalle, die z. B. 25° nicht übersteigen.

Bei der Berechnung meiner Versuche über die Ausdehnung des Wassers bin ich der gewöhnlichen Methode gefolgt, jede einzelne (reducirte und corrigirte) Volumsbestimmung auf das Volum bei 0° als Einheit zu beziehen, und sogleich auch noch für die Glasausdehnung zu corrigiren. Ist V das für 0°, V_1 das für t^0 bestimmte scheinbare Volum, K die Ausdehnung des Glases des gerade gebrauchten Dilatometers für 1°, so ist das wahre Volum bei t^0, bezogen auf das bei 0° als Einheit, gegeben durch

$$\frac{V_1}{V} + \frac{V_1}{V}\, t.K.$$

Aus allen Beobachtungen zwischen 0 und 25° suchte ich nun die Werthe von x, y und z in obiger Formel, eben so aus allen Beobachtungen zwischen 25 und 50°, 50 und 75°, 75 und 100°.

21) Bei der Berechnung der Beobachtungen für die andern Flüssigkeiten, bei welchen sich sowohl die scheinbare als die wahre Ausdehnung *durchweg* durch die Formel

$$1 + xt + yt^2 + zt^3$$

ausdrücken läſst, verfuhr ich anders.

Es kamen hier mehrere Flüssigkeiten vor, deren Volum bei 0° nicht direct beobachtet werden konnte, weil ihr Schmelzpunkt bei einer höheren Temperatur liegt. Ich muſste also die Versuche mit diesen Flüssigkeiten nach einer andern Methode berechnen, als die vorhergehende ist, und für alle Flüssigkeiten, für welche die angeführte Formel durchweg zulässig ist, gleichförmig die Rechnung führen zu können, war mir doch wünschenswerth. Hauptsächlich diese Rücksicht, weniger der Umstand, daſs bei der gewöhnlichen Art, die Rechnung zu führen, der Beobachtung für 0° ein unverhältniſsmäſsig groſser Einfluſs eingeräumt wird, indem man alle andern Beobachtungen nur auf diese bezieht, veranlaſsten mich, das Volum bei 0° gleichfalls als eine Unbekannte zu setzen und aus den Beobachtungen zu bestimmen. Die Beobachtung bei 0° ist zwar eine sehr sichere in Beziehung darauf, daſs man das Dilatometer lange bei einer scharf bestimmten Temperatur erhalten und genau ab-

Google

lesen kann, aber sie ist eben so unsicher wie die andern in der Rücksicht, dafs eine kleine Unregelmäfsigkeit in der Weite der Dilatometerröhre als Fehlerquelle einwirken kann.

Bei der Berechnung derjenigen Versuchsreihen, wo für das ganze Temperaturintervall, innerhalb dessen die Ausdehnung untersucht werden sollte, eine und dieselbe Quantität Flüssigkeit sich in dem Dilatometer befand, gab jede einzelne Beobachtung, wenn das gefundene scheinbare Volum der Flüssigkeit V, die zugehörige Temperatur t heifst, eine Bedingungsgleichung von der Form

$$A + tX + t^2 Y + t^3 Z - V = 0,$$

worin A (das Volum bei 0°), X, Y und Z unbekannte Gröfsen vorstellen.

Bei andern Versuchen (vergl. 16) mufste ein Theil der im Dilatometer enthaltenen Flüssigkeit herausgetrieben werden, wenn man zu einer gewissen Temperatur gekommen war, und um die Ausdehnung bei höheren Wärmegraden zu bestimmen. Bei der Berechnung solcher Versuche gaben nur diejenigen Beobachtungen Bedingungsgleichungen von der vorhergehenden Form, die bei 0° oder einer dieser nahegelegenen Temperatur anfingen und auf eine und dieselbe Quantität Flüssigkeit sich bezogen. Um diese Beobachtungen (sie mögen Beobachtungen der ersten Art heifsen) und diejenigen, wo die Quantität der Flüssigkeit vermindert worden war (Beobachtungen der zweiten Art), in Eine Rechnung zusammenzubringen, dient folgendes Verfahren: Jede Beobachtung der ersten Art gab eine Bedingungsgleichung von der angegebenen Form

$$A + tX + t^2 Y + t^3 Z - V = 0.$$

Von den Beobachtungen der zweiten Art wurden je zwei (sie mögen die scheinbaren Volume $\mathfrak{V}$ und $\mathfrak{V}_1$ für die Temperaturen t und t_1 gegeben haben) combinirt; für diese kann man setzen

$$\mathfrak{V} : \mathfrak{V}_1 = (A + tX + t^2 Y + t^3 Z) : (A + t_1 X + t^2_1 Y + t^3_1 Z)$$

oder

$$\mathfrak{V}_1 (A + tX + t^2 Y + t^3 Z) - \mathfrak{V} (A + t_1 X + t^2_1 Y + t^3_1 Z) = 0,$$

und erhielt so Bedingungsgleichungen aus den Beobachtun-

Digitized by Google

gen der zweiten Art, die mit denen aus den Beobachtungen der ersten Art gemeinschaftlich zur Bestimmung von A, X Y und Z benutzt werden können.

Das *scheinbare Volum* bei verschiedenen Temperaturen wird so ausgedrückt durch eine Formel

$$A+Xt+Yt^2+Zt^3;$$

dieselbe geht über, wenn das Volum bei $0^\circ = 1$ gesetzt wird, in

$$1+xt+yt^2+zt^3,$$

wo $$x=\frac{X}{A}\ ,\ y=\frac{Y}{A}\ ,\ z=\frac{Z}{A}.$$

Diese letztere Formel ist nun noch für die Ausdehnung des Glases des gerade angewandten Dilatometers zu corrigiren, damit man einen Ausdruck für das wahre Volum bei verschiedenen Temperaturen habe. Sey diese (cubische) Glasausdehnung für $1^\circ = k$, so ist das *wahre Volum* der Flüssigkeit bei t°, bezogen auf das bei 0° als Einheit, gegeben durch:

$$(1+xt+yt^2+zt^3)+tk(1+xt+yt^2+zt^3),$$

d. i. durch

$$1+(x+k)t+(y+xk)t^2+(z+yk)t^3\ldots$$

22) Ich hätte sehr gewünscht, die Berechnung aller Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate vornehmen zu können, als der einzig richtigen Art, wie man erfährt, was das Gesammtresultat aller Beobachtungen ist. Da indeſs das Hinzukommen der Bedingungsgleichungen aus den Beobachtungen der zweiten Art die Ausführung dieser Methode noch complicirter macht, und ich die ganze Berechnung allein vornehmen muſste, so konnte ich nicht absehen, wann ich, nach dieser Methode rechnend, fertig werden würde. Ich muſste also darauf verzichten, habe aber doch so gerechnet, daſs sämmtliche Beobachtungen zur Ermittlung der Formel für die Ausdehnung angewandt wurden.

Zu dem Ende entwickelte ich aus jeder Beobachtung der ersten Art eine Bedingungsgleichung von der angegebenen Form, und combinirte alle Beobachtungen zweiter Art paarweise, wie eben dargelegt wurde. Ich erhielt so bei weitem mehr Bedingungsgleichungen, als unbekannte Grö-

Gröfsen zu finden waren, und konnte die Summen mehrerer solcher Bedingungsgleichungen als definitive Bedingungsgleichungen anwenden. Um die constanten Fehler, welche den Maximum- oder Minimumbeobachtungen in einzelnen Fällen anhaften konnten (vergl. 15), zu compensiren, wurden bei der Summation von Bedingungsgleichungen aus Beobachtungen der ersten Art durchschnittlich gleich viele aus Maximum- und aus Minimumbeobachtungen zusammengenommen; bei der Combination von Beobachtungen der zweiten Art wurde durchschnittlich eine Maximum- wieder mit einer Maximum-, eine Minimum- wieder mit einer Minimumbeobachtung combinirt, und gleichviel solcher Combinationen aus Maximum- und Minimumbeobachtungen zusammengenommen.

Zur Formation einer Bedingungsgleichung wurden nur selten (z. B. bei Berechnung der ersten Versuchsreihe mit Aceton, 74) Bedingungsgleichungen aus Beobachtungen der ersten und aus Beobachtungen der zweiten Art zusammengefafst; die Coëfficienten in den letztern ergaben sich immer viel gröfser, als die in den ersteren, und um den Einflufs dieser nicht verschwinden zu lassen, wurden in einem solchen Fall alle zu addirenden Bedingungsgleichungen erst in der Art reducirt, dafs der Coëfficient von $A=1$ wurde.

23) Es ist wohl kaum nöthig, hinsichtlich der Formeln, welche sich mir auf diese Art für die Ausdehnung der verschiedenen Flüssigkeiten ergaben, zu bemerken, dafs sie keineswegs (wie diefs mitunter von solchen Ausdrücken geglaubt wurde) das *Gesetz* der Ausdehnung darstellen sollen, sondern dafs sie lediglich Interpolationsformeln sind, zur Auffindung des Volums für jede Temperatur innerhalb des Temperaturintervalls der Beobachtungen, und allenfalls für Temperaturen aufserhalb dieses Intervalls, in einem Abstande davon, welcher der Gröfse des Intervalls entsprechend ist. Mein Zweck war, die Ausdehnung jeder Flüssigkeit von 0° bis zum Siedepunkt derselben zu ermitteln; bei vielen konnte diefs direct geschehen, und selbst Beobachtungen für höhere Temperaturen als der Siedepunkt angestellt werden, weil sich bekanntlich Flüssigkeiten in thermometerartigen Appa-

raten bis über ihren Siedepunkt ohne Dampfbildung e
lassen. Bei andern hingegen konnte ich nicht von
bis zum Siedepunkt beobachten, weil ihr Schmelzpunk
0° liegt, oder weil ich bei Beobachtungen für ein s
fses Temperaturintervall mehrmals hätte Flüssigkeit au
Dilatometer herausnehmen müssen, was ich zu verm
suchte. Dafs in solchen Fällen die Folgerungen au
Volum bei dem Siedepunkt doch richtige Resultate g
hierfür glaube ich eine Bürgschaft darin sehen zu d
dafs ich stets mindestens zwei Versuchsreihen mit gan
schiedenen Apparaten anstellte, und aus jeder Versuchs
für sich die Formel für die Ausdehnung ableitete; die U
einstimmung der Ergebnisse der verschiedenen Formeln
zum Siedepunkt gewährt genügende Sicherheit für die
tigkeit des Resultats.

Man hat Interpolationsformeln der Art noch anders
wenden wollen, namentlich zur Beantwortung der F
ob eine Flüssigkeit einen Punkt der gröfsten Dichtig
habe, und wo dieser liege. Die Anwendung solcher
meln zu diesem Zweck (aufser wenn der Maximumpu
innerhalb des Temperaturintervalls liegt, für welches be
achtet wurde), ist eine sehr bedenkliche, selbst wenn
Versuche einen ziemlich grofsen Temperaturunterschied
fassen. In dem Folgenden finden sich Beispiele genug,
sich aus zwei verschiedenen, gleich genauen Versuchsrei
zwei Formeln ableiten, welche innerhalb oder in der N
der Beobachtungstemperaturen fast identische Resultate
ben, und doch in der Gröfse und selbst in den Zeich
der Coëfficienten so verschieden sind, dafs es sich na
ihnen ganz widersprechend bestimmt, ob die untersuch
Flüssigkeit einen Maximumpunkt habe, oder nicht, oder w
derselbe liege.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

24) Die Angaben des specifischen Gewichts von Flü
sigkeiten sind meistens ungenau in Beziehung auf die Tem
peratur, für welche sie gelten. Bei der Bestimmung mi

dem Dichtigkeitsgläschen kann dieses, bis oben angefüllt, eine höhere Temperatur haben, als die umgebende Luft, wenn es vorher in der Hand gehalten wurde, eine niedrigere, wenn es eine flüchtige Substanz enthält und dieselbe bei dem Füllen die Oberfläche des Glases benetzte und verdampfte. Die meisten bis jetzt vorliegenden Dichtigkeitsbestimmungen sind in dieser Beziehung unsicher; viele Angaben geben auch das spec. Gewicht einer Flüssigkeit auf Wasser von einer andern Temperatur als Einheit bezogen, und diese andere Temperatur ist nur selten genau angegeben.

Als Normaltemperatur, bei welcher das spec. Gewicht der Flüssigkeiten bestimmt werden sollte, ist in neuerer Zeit besonders von Regnault die des schmelzenden Eises anempfohlen worden. Für Flüssigkeiten, welche bei 0° noch nicht fest werden, ist das gewifs auch am zweckmäfsigsten, wenn man ihre Ausdehnung nicht kennt. Ist diese aber bekannt, so läfst sich das spec. Gewicht bei jeder Temperatur bestimmen und auf 0° reduciren. In dem Folgenden ist diese Reduction stets ausgeführt, und das spec. Gewicht jeder Flüssigkeit bei 0°, bezogen auf das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit, angegeben. (Die Bestimmungen von Pierre, welche ich mit den meinigen hauptsächlich zu vergleichen habe, scheinen sich auf dieselbe Einheit zu beziehen; bezögen sie sich indefs auch auf Wasser von der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums, so wäre die hieraus entstehende Differenz zu vernachlässigen.)

25) Zur Bestimmung des specifischen Gewichts dienten mir Glaskugeln, die aus sehr engen Röhren geblasen waren, in welche nur ein fein ausgezogener Glasfaden gesteckt werden konnte. Die Röhren an den Kugeln wären oben etwas erweitert, so dafs der Apparat mittelst eines zu einem federnden Ring umgebogenen Drahts an die Wage gehängt werden konnte. Jede Röhre war mit einem feinen Striche versehen, und konnte mittelst eines eingeschliffenen Stöpsels verschlossen werden. (Fig. 3, Taf. I, zeigt die Vorrichtung in etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Gröfse.)

Digitized by Google

Die gebrauchten Apparate faſsten $3\frac{1}{2}$ bis $4\frac{?}{?}$
Wasser. Bei Anwendung einer feinen Wage ist
pacität hinlänglich, und sie hat den Vortheil, daſ
Apparat enthaltene Flüssigkeit schnell die Temper
Umgebung annimmt, was bei gröſserer Capacität
demselben Maaſse der Fall ist.

Diese Apparate wurden durch Erwärmen, Ein
in die Flüssigkeit, Erhitzung des Eingetretenen
Sieden und abermaliges Eintauchen in die Flüssigk
dieser fast ganz angefüllt, und die Füllung mittels
in einen feinen Faden ausgezogenen Glasröhre, die
Kautschukpipette gesteckt werden konnte, vollendet
Apparat wurde dann bis nahe an den Strich in ein
Gefäſs mit Wasser von constanter Temperatur getauc
durch ein dicht daneben eintauchendes Thermometer
geben wurde, der Ueberschuſs von Flüssigkeit bis
an den Strich mittelst eines Glasfadens weggenomme
leere Theil der Röhre mittelst eines feinen Streifens
papier getrocknet, und der Apparat auswendig abgetro
und gewogen. — Die Reinigung der Apparate geschal
die der Dilatometer (13).

Es wurde für die verschiedenen bei dieser Untersuc
angewandten Apparate (sie sind in dem Folgenden
II, III bezeichnet) ermittelt, wieviel Wasser sie bei
schiedenen Temperaturen fassen, und für jedes eine be
dere Tabelle in dieser Beziehung construirt.

Ist P das Gewicht einer Flüssigkeit, die bei t^0 e
Apparat bis zum Strich anfüllt, p das Gewicht Wasser,
ches bei derselben Temperatur denselben Raum erfüllt (
Gewichte immer auf den luftleeren Raum reducirt), so

$S_t = \frac{P}{p}$ das specifische Gewicht jener Flüssigkeit bei
bezogen auf das des Wassers von derselben Tempera
als Einheit. Ich werde unten diese unmittelbaren Res
tate meiner Versuche stets angeben. Ist weiter bei t^0
Volum des Wassers $= V$, das der andern Flüssigkeit $=$
(beide bezogen auf das Volum bei 0^0 als Einheit), so

$S_0 = S_t \cdot \frac{\mathfrak{V}}{V}$ das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0°, bezogen auf das des Wassers von derselben Temperatur als Einheit.

Nach dieser Formel habe ich auch die zu berücksichtigenden früheren Angaben, die für eine andere Temperatur als 0° gelten, reducirt. Wo ich Nichts Entgegenstehendes angegeben finde, setze ich voraus, daſs sich die Bestimmungen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit beziehen.

Für alle diese Reductionen entnehme ich stets $\mathfrak{V}$ aus dem mittleren Endresultat meiner Ausdehnungsversuche, V aus der Tabelle über die Ausdehnung des Wassers, die ich unten (38) mittheilen werde.

26) Die Bestimmungen, wieviel Wasser bei verschiedenen Temperaturen in die beschriebenen Apparate ging, stellte ich vor der Untersuchung des specifischen Gewichts der andern Flüssigkeiten an, und zwar wiederholt (zu verschiedenen Zeiten und mit destillirtem Wasser von verschiedener Bereitung) mit ganz gleichen Resultaten. Ich bestimmte nun mittelst der Apparate I und II die specifischen Gewichte aller oben (2) genannten Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Fuselalkohols und der Buttersäure; die beiden Bestimmungen differirten immer nur um höchstens 2 in der vierten Decimale, und ich hielt diese Uebereinstimmung für ein Zeichen, daſs meine Versuche das specifische Gewicht der untersuchten Substanzen wirklich so genau geben. Die Kugel des Apparats I zerbrach, ehe ich an die Untersuchung des Fuselalkohols und der Buttersäure kam; ich bestimmte das spec. Gewicht derselben mit dem Apparat II, in welchem also schon eine Menge verschiedener Flüssigkeiten gewesen und durch wiederholte Erwärmung ausgetrieben worden waren, und mit dem Apparat III, der nach seiner Anfertigung nur mit Wasser und mit Quecksilber gefüllt worden war; diese Bestimmungen differirten schon in der dritten Decimalstelle, und diese Differenz beruhte nicht auf Wägungsfehlern oder sonstigen Versuchsfehlern, wie ich mich

bestimmt überzeugte. Ich untersuchte nun nochmal
viel Wasser die Apparate aufnahmen, und fand mit
nen in öfters wiederholten Versuchen, dafs der viel
brauchte Apparat II jetzt weniger Wasser fafste, als
Zeit, wo er nur mit Wasser gefüllt gewesen war.
ser Zeit (ich nenne die desfallsigen Bestimmungen,
mich auf sie zu beziehen habe, *ältere*) fafste er b
3,6822 Grm., jetzt (nach den *neueren* Bestimmunge
3,6738 Grm. Wasser. Der Apparat war nie auch nu
fernt so stark erhitzt worden, dafs eine Veränderung
Gestalt der Kugel hätte entstehen können. Die Dichtig
beobachtungen mittelst des Apparats III differirten vo
nen mittelst des Apparats II beträchtlich stärker, als
auf Versuchsfehlern beruhen konnte (denn jeder ein
Apparat gab mir bei wiederholten Versuchen viel ge
stimmende Resultate), mochte ich die mittelst des let
angestellten Beobachtungen nach den älteren oder nach
neueren Bestimmungen berechnen. — Ich will aus di
Versuchen, die ich alle oft wiederholt habe, keine vore
Folgerung ziehen, aber ich habe mich überzeugt, 1) dafs
Quantität Wasser, welche in ein Glasgefäfs, als es neu
ging, eine andere seyn kann, als die, nachdem dasselbe
sehr verschiedenartigen Flüssigkeiten gefüllt und durch
wärmung davon gereinigt worden war, und 2) dafs
neues Glasgefäfs und ein, wie eben angegeben, längere Z
gebrauchtes zwei Flüssigkeiten (Wasser und Fuselalkoh
z. B.) in verschiedenem Verhältnifs fassen können, in d
Art, dafs dadurch die Ermittlung des Verhältnisses der sp
cifischen Gewichte bis auf zwei Tausendtheile unsicher sey
kann. — Uebrigens waren die Apparate I und II aus den
selben, III aus verschiedenem Glase verfertigt.

Bestimmung des Siedepunkts.

27) Es soll diese kennen lehren, bei welcher Tempe
ratur die Spannkraft der Dämpfe einer Flüssigkeit dem
Luftdrucke (und zwar genauer: bei dem Normalbarome
terstande 760 Mm.) das Gleichgewicht hält. Die bis jetzt

vorliegenden Angaben sind in mehrfacher Beziehung unsicher.

Meistens wird das Thermometer in die siedende Flüssigkeit nur so lange eingetaucht, als sich der Stand des Quecksilbers merklich ändert, und die Beobachtung wird beendigt, wenn dieser Stand stationär geworden zu seyn scheint. — Setzt man die Beobachtung länger fort, so findet man nicht selten, dafs das Thermometer noch langsam steigt; mitunter wird es dann später an einem andern Punkte stationär, mitunter steigt es, so lange noch Flüssigkeit in dem Siedegefäfs enthalten ist.

Fast immer wird der Siedepunkt genommen, indem die Kugel des Thermometers in die Flüssigkeit taucht, und nur selten hat man Körper in diese gethan, welche (wie Platin, Kohle u. a.) ein stofsweises Kochen und damit verbunden das Eintreten eines zu hohen Siedepunkts verhindern (vgl. meine Abhandlung über den Siedepunkt isomerer Körper, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 171 ff.). Läfst man die Kugel des Thermometers in die siedende Flüssigkeit tauchen, so zeigt fast nie das Instrument eine constante Temperatur, sondern das Ende des Quecksilberfadens ist in steter hüpfender oder zitternder Bewegung; der auf diese Art gefundene Siedepunkt kann um mehrere Grade höher liegen, als der, welcher gefunden wird, wenn sich die Kugel des Thermometers in dem Dampf der siedenden Flüssigkeit befindet. Jene Unstetigkeit in dem Stand des Thermometers zeigt sich natürlich um so auffallender, je empfindlicher das Instrument ist; bei einem weniger empfindlichen Thermometer kann der Stand vollkommen stationär erscheinen, wo ein empfindliches starke Schwankungen anzeigt.

Der Siedepunkt wird sehr selten für den Barometerstand 760 Mm. beobachtet oder angegeben; diefs kann die Angaben leicht um 1° und mehr unsicher machen. Ist der Barometerstand mitgetheilt, bei welchem die Beobachtung gemacht wurde, so läfst sich diese (sehr approximativ wenigstens) auf 760 Mm. B.St. reduciren. — Die Angabe des Barometerstandes ist fast nie auf 0° reducirt; die hieraus

Digitized by Google

entspringende Unsicherheit übersteigt nicht leicht 0°,1. — Ich bezeichne im Folgenden die auf 0° reducirten Barometerstände mit (corr.) B. St., die nicht reducirten mit (uncorr.) B. St.

Von grofsem Einflufs ist bei der Bestimmung höher liegender Siedepunkte der Fehler, dafs auf den Unterschied der Temperatur der Thermometerkugel und der Thermometerröhre keine Rücksicht genommen wird. Gesetzt, man mache eine Siedepunktsbestimmung, wo die Thermometerröhre bei +10° aus dem Siedegefäfs herausragt, das Thermometer zeige 200°, der herausragende Theil der Thermometerröhre, so weit diese mit Quecksilber gefüllt ist (von 10° bis 200° auf der Scale), habe eine mittlere Temperatur von selbst 60° (meistens hat er eine niedrigere), so beträgt der in Rede stehende Fehler über 4°.

Endlich cursiren manche Siedepunktsangaben, die nicht durch Beobachtung an reinen Flüssigkeiten, sondern bei Rectificationen unreiner Substanzen erhalten wurden.

28) Zu den Siedepunktsbestimmungen, die ich hier vorlege, diente mir ein ähnlicher Apparat, wie ich ihn schon früher (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 179) anwandte. Ein cylindrisches Siedegefäfs, 20 bis 25 Mm. weit und 10 bis 12 Cm. hoch, enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit; es war oben mit einem Kork verschlossen, in welchem das Thermometer steckte, und noch eine Röhre, welche durch einen Kühlapparat hindurchging. In die Flüssigkeit war stets reines und frischgeglühtes Platinblech gelegt worden; der Siedepunkt wurde bestimmt, indem sich die Thermometerkugel in der Flüssigkeit, und, indem sie sich im Dampf befand. Für jede Flüssigkeit wurde die Beobachtung des Siedepunkts fortgesetzt, bis sie fast ganz aus dem Siedegefäfs weggedampft war. Es stand dieses in einem Wasser- oder Sandbad, welches durch eine Lampe erwärmt wurde; der aus dem Siedegefäfs herausragende Theil der Thermometerröhre war meistens durch Schirme, welche über dem Kork des Siedegefäfses horizontal befestigt waren, gegen starke Erwärmung geschützt, und ein mit seiner Kugel an

Digitized by Google

der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens befindliches Thermometer gab die mittlere Temperatur derselben an. Ich fand indefs, dafs auch ohne Anwendung von Schirmen das letztere Thermometer eine so constante Temperatur zeigt, dafs sie unbedenklich für die mittlere jenes Quecksilberfadens genommen werden kann.

Die unmittelbaren Beobachtungen waren zu corrigiren für die abweichende Temperatur des aus dem Siedegefäfs herausragenden Quecksilberfadens in der Thermometerröhre, was nach der oben (18) angegebenen Formel geschah, und zu reduciren auf den Normalbarometerstand 760 Mm. Letzteres liefs sich mindestens approximativ ausführen, indem ich das Dalton'sche Gesetz als gültig für solche Abstände vom Siedepunkt betrachtete, die etwa 1° nicht übersteigen, und indem ich Regnault's Bestimmungen für den Siedepunkt des Wassers bei verschiedenem Barometerstand zu Grunde legte. (Nach diesen liegt der Siedepunkt um 0°,1 niedriger für je 2^{mm},7, um welche der statthabende corrigirte Barometerstand kleiner ist als 760 Mm.)

Diese Methode, den Siedepunkt zu bestimmen, prüfte ich durch einen Versuch mit Wasser. Das Thermometer 7 zeigte, mit der Kugel im Dampf befindlich, 98°,9; es ragte aus dem Siedegefäfs (es wurde in der Mitte des Korks, in welchem das Thermometer steckte, gemessen) bei 15°,4. Ein mit der Kugel an der Mitte des herausragenden Quecksilberfadens befindliches Thermometer zeigte 41°. Der corrigirte Barometerstand war 748^{mm},2. Die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden beträgt 83,5×57,9×0,000154 =0,075, die Correction für den von 760 Mm. abweichenden Barometerstand 0°,44; die corrigirte und auf 760 Mm. B.St. reducirte Beobachtung ist also 98,9+0,75+044=100°,09. — Es werden hiernach die im Folgenden oft vorkommenden Abkürzungen: »Corr. f. d. Scale« und »Reduc. auf 760 Mm. B.St.« verständlich seyn.

29) Ich wünschte sehr, die so beobachteten Siedepunkte noch durch ein anderes Verfahren controliren zu können, nämlich für die Dampfelasticitäten, welche nahe 760 Millim.

Digitized by Google

Quecksilberhöhe entsprechen, die zugehörigen Temperaturen zu beobachten, und daraus zu bestimmen, welche Temperatur zu 760 Mm. Spannkraft gehört. Aber mittelst der Apparate, welche ich construiren und aufstellen konnte, erhielt ich keine brauchbaren Resultate. Eine Vorrichtung, mit welcher ich namentlich viele Versuche anstellte, und die unter günstigeren Umständen wohl auch ihrem Zweck entsprechen dürfte, war folgende, Fig. 4, Taf. I, in $\frac{1}{3}$ ihrer Gröfse abgebildete. Eine weite Barometerröhre bog ich um, und zog das kürzere Ende unter einem spitzen Winkel fein aus, füllte sie bis *ab* mit Quecksilber, welches darin gut ausgekocht wurde, tauchte das ausgezogene Ende in ein Gefäfs mit der Flüssigkeit, deren Siedepunkt indirect bestimmt werden sollte, und füllte die Röhre über *a* wie ein Thermometer; dann schmolz ich, ohne das Ende *d* der ausgezogenen Röhre aus der Flüssigkeit wegzunehmen, diese nahe bei *a* ab. Aus dem oben offenen Schenkel der Barometerröhre wurde nun Quecksilber herausgenommen, bis es bei *c* stand, eine Scale an die Vorrichtung befestigt, und das Ganze in ein grofses Glasgefäfs mit Flüssigkeit getaucht, die erhitzt werden konnte. Nahe bei dem Siedepunkt der eingefüllten Substanz trat Dampfbildung ein, was durch gelinde Erschütterung befördert wurde. Aber die Quecksilbersäule in der heberförmigen Röhre zeigte stets so starke Oscillationen, dafs eine genaue Bestimmung des Standes ihrer Enden nicht möglich war, und ich vorläufig auf diese Bestimmungen und eine solche indirecte Ermittlung des Siedepunkts verzichten mufste.

30) Gehen wir jetzt über zu den Resultaten der Versuche mit den einzelnen Flüssigkeiten. Zuvor ist noch zu bemerken, dafs ich den Siedepunkt der Substanzen fast immer sogleich nach ihrer Reindarstellung bestimmte; das specifische Gewicht und die Ausdehnung untersuchte ich indefs meistens erst längere Zeit, mehrere Monate, später; in der Zwischenzeit waren die Flüssigkeiten in Glaskölbchen gefüllt, deren dünn ausgezogener Hals zugeschmolzen war.

Digitized by Google

Wasser (HO).

31) Das untersuchte Wasser war bei der Destillation einer grofsen Quantität aufgefangen worden, nachdem ein Drittheil derselben übergegangen war, und erwies sich vollkommen rein. Um es luftfrei in die Dilatometer zu füllen, wurde es lange Zeit in einem Glaskolben im Sieden erhalten, dann rasch in ein Gefäfs gegossen, in welches das Dilatometer mit dem offenen Ende tauchte (Fig. 1, Taf. I), auch hier durch eine untergestellte Lampe in stetem Sieden erhalten, und das Dilatometer so mit siedendem Wasser gefüllt. So oft ich auch das Wasser in der Dilatometerkugel zum Kochen brachte, gelang es mir doch nicht, zu vermeiden, dafs nicht immer im Augenblick, wo bei der Erkaltung die Wasserdämpfe in der Kugel condensirt wurden, ein äufserst kleines, nadelspitzengrofses Luftbläschen übrig geblieben wäre, welches nach kurzer Berührung mit dem erkaltenden Wasser absorbirt wurde. Auch diese letzte Spur von Luft konnte entfernt werden, indem ich das Dilatometer in dem Augenblick, in welchem sich die Kugel mit Wasser ganz anfüllte, aufrecht stellte; das kleine Luftbläschen stieg dann durch das Wasser in der feinen Dilatometerröhre rasch in die Höhe.

32) Ich habe über die Ausdehnung des Wassers vier Versuchsreihen angestellt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *D.*

Temp.	Scheinbares Volum.		Temp	Scheinbares Volum.		Temp.	Scheinbares Volum.		Temp.	Scheinbares Volum.	
0°,0	4707,3		13°,5	4708,1		24°,0	4716,1		50°,1	4757,0	+
0 ,9	4707,1		15 ,0	4709,0		27 ,3	4719,8		56 ,2	4770,9	—
5 ,2	4706,2		16 ,3	4709,9		34 ,0	4728,8	—	57 ,7	4773,6	+
6 ,1	4706,2		18 ,6	4711,2		36 ,2	4732,1	+	60 ,7	4781,4	—
7 ,2	4706,3		19 ,2	4711,9		39 ,4	4737,5	—	63 ,7	4787,4	+
9 ,1	4706,7		19 ,8	4712,2		46 ,2	4749,3	+	65 ,8	4793,8	—
11 ,2	4707,1		21 ,2	4713,5		47 ,7	4752,5	—	73 ,1	4812,2	+

Digitized by Google

Zweite Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *D.*

Temp.	Scheinbares Volum.		Temp.	Scheinbares Volum.		Temp.	Scheinbares Volum.		Temp.	Scheinbares Volum.	
0°,0	4704,2		77°,7	4822,7	+	81°,8	4835,8	–	85°,3	4845,1	+
75 ,6	4817,5	–	79 ,1	4827,8	–	82 ,6	4838,0	–	86 ,9	4850,0	+

Dritte Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer *C.*

Temp.	Scheinbares Volum.		Temp	Scheinbares Volum.		Temp	Scheinbares Volum.		Temp.	Scheinbares Volum.	
0°,0	3917,4		18°,6	3920,7		42°,7	3946,8	+	67°,7	3993,2	–
2 ,1	3916,9		21 ,8	3923,1		48 ,3	3955,9	–	73 ,0	4004,6	+
6 ,3	3916,4		24 ,5	3925,3		49 ,6	3957,4	+	78 ,8	4019,2	–
8 ,6	3916,6		28 ,2	3928,6		53 ,5	3964,7	–	83 ,2	4029,3	+
11 ,9	3917,5		34 ,1	3935,3	–	55 ,5	3967,8	+	89 ,6	4046,9	–
13 ,8	3918,3		39 ,5	3942,2	+	59 ,5	3976,0	–	93 ,6	4056,6	+
15 ,6	3919,2		40 ,9	3944,5	–	61 ,9	3980,3	+			

Vierte Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *B.*

Temp.	Scheinbares Volum.		Temp.	Scheinbares Volum.		Temp.	Scheinbares Volum.		Temp	Scheinbares Volum.	
0°,0	3590,8		22°,2	3596,1		60°,5	3645,3	+	93°,9	3718,6	+
1 ,6	3590,3		32 ,4	3605,2	–	69 ,0	3662,6	–	94 ,1	3720,5	–
5 ,6	3589,8		33 ,7	3606,4	+	73 ,7	3671,2	+	95 ,6	3724,6	–
8 ,5	3590,0		44 ,7	3620,7	–	79 ,1	3684,2	–	100 ,1	3734,8	+
12 ,7	3590,9		49 ,7	3627,7	+	84 ,9	3696,5	+	100 ,4	3735,6	+
17 ,4	3593,0		57 ,8	3641,3	–	87 ,6	3704,2	–	101 ,3	3739,1	+

33) Diese Versuche geben, auf das bei 0° beobachtete Volum als Einheit berechnet und für die Glasausdehnung der angewandten Dilatometer corrigirt (vergl. 20), die im Folgenden als beobachtete angeführten Zahlen. Aus allen Beobachtungen für die Temperaturen zwischen 0 und 25° findet man mittelst der Methode der kleinsten Quadrate für das wahre Volum des Wassers bei t^0 innerhalb dieses Temperaturintervalls die Formel:

$$V = 1 - 0{,}000061045\,t + 0{,}0000077183\,t^2 - 0{,}00000003734\,t^3 \quad (1)$$

(*Lgg.*[1]) 0,78565 – 5 0,88752 – 6 0,57217 – 8)

1) Um etwaige Druckfehler in den Ausdehnungsformeln leichter erkennen zu lassen, und um die Anwendung derselben zu erleichtern, werde ich jedesmal die Logarithmen ihrer Coëfficienten beisetzen.

nach welcher die in der folgenden Tabelle als berechnete angeführten Zahlen gefunden sind.

Diese Formel giebt als Bedingungsgleichung für die Temperatur des Minimums des Volums:

$$0{,}00000011202\,t^2 - 0{,}0000154366\,t + 0{,}000061045 = 0,$$

woraus t, die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums, $= 4^0{,}08$ gefunden wird.

Die Buchstaben in den nachfolgenden Tabellen geben an, mit welchem Dilatometer (und mithin in welcher Versuchsreihe) jede einzelne Beobachtung gemacht war.

No.	Temp.	Wahres Volum. Beobachtet.		Wahres Volum. Berechn.	No.	Temp.	Wahres Volum. Beobachtet.		Wahres Volum. Berechn.
1	0°,9	0,999978	*D*	0,999951	16	13°,8	1,000568	*C*	1,000529
2	1 ,6	0,999902	*B*	0,999922	17	15 ,0	1,000706	*D*	1,000695
3	2 ,1	0,999923	*C*	0,999906	18	15 ,6	1,000841	*C*	1,000784
4	5 ,2	0,999885	*D*	0,999886	19	16 ,3	1,000927	*D*	1,000894
5	5 ,6	0,999865	*B*	0,999894	20	17 ,4	1,001057	*B*	1,001078
6	6 ,1	0,999906	*D*	0,999906	21	18 ,6	1,001256	*D*	1,001294
7	6 ,3	0,999899	*C*	0,999912	22	18 ,6	1,001298	*C*	1,001294
8	7 ,2	0,999953	*D*	0,999946	23	19 ,2	1,001419	*D*	1,001409
9	8 ,5	0,999994	*B*	1,000016	24	19 ,8	1,001496	*D*	1,001527
10	8 ,6	1,000007	*C*	1,000022	25	21 ,2	1,001805	*D*	1,001819
11	9 ,1	1,000081	*D*	1,000055	26	21 ,8	1,001989	*C*	1,001950
12	11 ,2	1,000215	*D*	1,000232	27	22 ,2	1,002043	*B*	1,002040
13	11 ,9	1,000317	*C*	1,000304	28	24 ,0	1,002421	*D*	1,002464
14	12 ,7	1,000352	*B*	1,000393	29	24 ,5	1,002618	*C*	1,002588
15	13 ,5	1,000480	*D*	1,000491					

34) Aus den Beobachtungen für 25 bis 50° folgt, wenn man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus den Beobachtungen 30 bis 34, aus 35 bis 40, und aus 41 bis 46 nimmt, die Formel:

$$V = 1 - 0{,}000065415\,t + 0{,}0000077587\,t^2 - 0{,}000000035408 \quad \text{(II)}$$

(*Lgg.* 0,81567 — 5 0,88979 — 6 0,54911 — 8)

welche die Beobachtungen in folgender Uebereinstimmung wiedergiebt:

No.	Temp.	Wahres Volum. Beobachtet.		Wahres Volum. Berechn.	No.	Temp.	Wahres Volum. Beobachtet.		Wahres Volum. Berechn.
30	27°,3	1,003284	*D*	1,003276	33	33°,7	1,005208	*B* +	1,005252
31	28 ,2	1,003551	*C*	1,003531	34	34 ,0	1,005352	*D* —	1,005353
32	32 ,4	1,004840	*B* —	1,004821	35	34 ,1	1,005408	*C* —	1,005387

Digitized by Google

No.	Temp.	Wahres Volum.			No.	Temp.	Wahres Volum.		
		Beobachtet		Berechn.			Beobachtet		Berechn.
36	36°,2	1,006104	*D* +	1,006120	42	46°,2	1,009993	*D* +	1,010047
37	39 ,4	1,007326	*D* −	1,007301	43	47 ,7	1,010708	*D* −	1,010690
38	39 ,5	1,007304	*C* +	1,007339	44	48 ,3	1,011022	*C* −	1,010951
39	40 ,9	1,007926	*C* −	1,007881	45	49 ,6	1,011438	*C* +	1,011522
40	42 ,7	1,008558	*C* +	1,008596	46	49 ,7	1,011558	*B* +	1,011565
41	44 ,7	1,009477	*B* −	1,009416					

35) Aus den Beobachtungen für 50 bis 75° folgt, wenn man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus den Beobachtungen 47 bis 52, aus 52 bis 57, und aus 58 bis 63 nimmt, die Formel:

$$V = 1 + 0{,}00005916\,t + 0{,}0000031849\,t^2 + 0{,}0000000072848\,t^3 \quad \text{(III)}$$
$$(Lgg.\quad 0{,}77203-5 \qquad 0{,}50310-6 \qquad 0{,}86242-9)$$

welche die Beobachtungen in folgender Uebereinstimmung wiedergiebt:

No.	Temp.	Wahres Volum.			No.	Temp.	Wahres Volum.		
		Beobachtet.		Berechn.			Beobachtet.		Berechn.
47	50°,1	1,011721	*D* +	1,011874	56	61°,9	1,017597	*C* +	1,017593
48	53 ,5	1,013400	*C* −	1,013397	57	63 ,7	1,018504	*D* +	1,018574
49	55 ,5	1,014242	*C* +	1,014338	58	65 ,8	1,019914	*D* −	1,019758
50	56 ,2	1,014820	*D* −	1,014678	59	67 ,7	1,021040	*C* −	1,020862
51	57 ,7	1,015428	*D* +	1,015417	60	69 ,0	1,021792	*B* −	1,021638
52	57 ,8	1,015560	*B* −	1,015466	61	73 ,0	1,024086	*C* +	1,024125
53	59 ,5	1,016438	*C* −	1,016331	62	73 ,1	1,024002	*D* +	1,024190
54	60 ,5	1,016512	*B* +	1,016850	63	73 ,7	1,024313	*B* +	1,024576
55	60 ,7	1,017157	*D* −	1,016955					

36) Aus den Beobachtungen für 75° bis 100° und weiter folgt, wenn man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus den Beobachtungen 64, 65, 66, 67, 71, 72; aus 68, 69, 70, 73, 74, 75, 77, 78; und aus 76, 79, 80, 81, 82, 83 nimmt, die Formel:

$$1 + 0{,}00008645\,t + 0{,}0000031892\,t^2 + 0{,}0000000024487\,t^3 \quad \text{(IV)}$$
$$(Lgg.\quad 0{,}93676-5 \qquad 0{,}50368-6 \qquad 0{,}38893-9)$$

welche die Beobachtungen in folgender Uebereinstimmung wiedergiebt:

Digitized by Google

No.	Temp	Wahres Volum. Beobachtet.		Wahres Volum. Berechn.	No.	Temp.	Wahres Volum. Beobachtet.		Wahres Volum. Berechn.
64	75°,6	1,025864	D −	1,025820	74	86°,9	1,033051	D +	1,033202
65	77 ,7	1,027020	D +	1,027120	75	87 ,6	1,033887	B −	1,033692
66	78 ,8	1,027966	C −	1,027813	76	89 ,6	1,035324	C −	1,035111
67	79 ,1	1,028083	B −	1,028005	77	93 ,6	1,037907	C +	1,038041
68	79 ,1	1,028139	D −	1,028005	78	93 ,9	1,038075	B +	1,038265
69	81 ,8	1,029907	D −	1,029751	79	94 ,1	1,038609	B −	1,038415
70	82 ,6	1,030395	D −	1,030280	80	95 ,6	1,039793	B −	1,039551
71	83 ,2	1,030660	C +	1,030678	81	100 ,1	1,042761	B +	1,043064
72	84 ,9	1,031667	B +	1,031826	82	100 ,4	1,042991	B +	1,043304
73	85 ,3	1,031970	D +	1,032099	83	101 ,3	1,043993	B +	1,044028

37) In wiefern meine Resultate und die früherer Beobachter übereinstimmen, ergiebt sich aus folgender Uebersicht, wo ich die Resultate Hällström's (diese Annalen Bd. 1, S. 168), Muncke's (Gehler's Wörterbuch Bd. 4, S. 1492), Despretz's (*Ann. de chim. et de phys. T. LXX, p.* 24 u. 47), Pierre's (dieselben, 3^{me} *Serie, T. XV, p.* 348 ff.) und die meinigen vergleiche. Das wahre Volum des Wassers (das bei 0° immer = 1 gesetzt) ist

	bei 25°	bei 50°	bei 75°	bei 100°
nach Kopp:				
	F. I: 1,002715	F. II: 1,011700	F. III: 1,025425	
	F. II: 1,002661	F. III: 1,011831	F. IV: 1,025456	F. IV: 1,042986
nach Despretz:				
	1,002805	1,011921	1,025490	1,043017
nach Muncke:				
	1,002786	1,011591	1,024654	1,042928
nach Hällström:				
	1,002540			

Folgende Bestimmungen von Pierre habe ich auf's Gerathewohl herausgegriffen, und für die zugehörigen Temperaturen nach meinen Formeln die Volume berechnet:

	21°,24	39°,02	60°,10	97°,72
Pierre:				
	1,001888	1,007209	1,017187	1,042033
Kopp:				
	F. I: 1,001828	F. II: 1,007157	F. III: 1,016641	F. IV: 1,041187

38) Aus den oben nach meinen Beobachtungen berechneten Formeln ergiebt sich folgende Tabelle für das Volum

Digitized by Google

des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (das Volum für 25° habe ich nur nach Formel I bestimmt, weil zur Herleitung der Formel II nur wenige Beobachtungen nahe bei 25° benutzt wurden; das für 50° angegebene Volum ist das Mittel der Ergebnisse von Formel II und III, und das für 75° das Mittel von III und IV):

Temp.	Wahres Volum.	Temp.	Wahres Volum.	Temp.	Wahres Volum.
0°	1,000000	14°	1,000556	40°	1,007531
1	0,999947	15	1,000695	45	1,009541
2	0,999908	16	1,000846	50	1,011766
3	0,999885	17	1,001010	55	1,014100
4	0,999877	18	1,001184	60	1,016590
5	0,999883	19	1,001370	65	1,019302
6	0,999903	20	1,001567	70	1,022246
7	0,999938	21	1,001776	75	1,025440
8	0,999986	22	1,001995	80	1,028581
9	1,000048	23	1,002225	85	1,031894
10	1,000124	24	1,002465	90	1,035397
11	1,000213	25	1,002715	95	1,039094
12	1,000314	30	1,004064	100	1,042986
13	1,000429	35	1,005697		

39) Das specifische Gewicht des Wassers bei 0° = 1 gesetzt, ist das specifische Volum desselben

bei 0° = 9 (für A. G. H = 1) oder = 112,5 (A. G. O = 100)
bei 100° = 9,387 - - - 117,33 - -

Holzgeist (Methyloxydhydrat; $C_2H_4O_2$).

40) Holzgeist, welcher schon einmal nach **Kane's** Methode behandelt worden war, reinigte ich noch einmal nach derselben, und zwar setzte ich das Erhitzen mit Chlorcalcium im Wasserbad, unter heftigem Kochen des Wassers, lange fort. Die rückständige krystallinische Verbindung von Chlorcalcium und Holzgeist wurde durch Destillation mit Wasser zerlegt, das Destillat wiederholt mit Aetzkalk zusammengebracht und davon abdestillirt, bis frischer Aetzkalk in dem Destillat nicht mehr zerfiel.

0,2140 Substanz von der letzten Rectification gaben mir bei der Analyse 0,2936 Kohlensäure und 0,2373 Wasser; 0,2637 Substanz 0,3633 Kohlensäure und 0,2994 Wasser; d. i.:

	Gefunden.		Berechnet nach $C_2H_4O_2$
Kohlenstoff	37,42	37,57	37,50
Wasserstoff	12,32	12,62	12,50
Sauerstoff	50,26	49,81	50,00.

41) Bei der Siedepunktsbestimmung war der (corr.) B.St. $= 743^{mm},9$.

		Corr. f. d. Scale.	Reduc. auf 760^{mm} B. St.
Das Thermometer *b*, mit der Kugel in der Flüssigkeit, zeigte schwankend	64,7 bis 65°,1		
am constantesten	64,9	65,1	65°,7
(Die Flüssigkeit kochte ziemlich ruhig, ohne starkes Stoſsen.)			
Mit der Kugel im Dampf (aber nicht vollkommen constant, sondern auch etwas zitternd)	64,7	64,9	65°,5

Nach dieser Beobachtung ist der Siedepunkt des Holzgeists für 760 Mm. B.St. 65°,5. Frühere Beobachtungen von Dumas und Péligot, Kane, mir selbst (Ann. d. Chem. und Pharm., Bd. 55, S. 195) und Pierre, gaben folgende Resultate (wo nichts Anderes bemerkt ist, tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit selbst), denen ich die Reduction auf 760 Mm. B.St. beifüge:

		(uncorr.) B. St		Reducirt.
Dum. u. Pél.	66°,5	761 Mm.	(Quecksilber zugegen)	66,5
Kane	60	744		60,6
Kp. (früher)	66 ,0	752	(Platin zugegen)	66,3
-	65 ,5	-	(Platin u. Kohle zugegen)	65,8
-	65 ,0	-	(im Dampf)	65,3
Pierre	66 ,3	759	(Glasstücke zugegen)	66,3

Keine dieser Beobachtungen ist, meines Wissens, für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

42) Die Ausdehnung des Holzgeists untersuchte ich in zwei Versuchsreihen:

Erste Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer *E*.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
1	0°,0	4682,7		9	28°,2	4832,6	
2	3 ,3	4698,7		10	31 ,4	4850,7	
3	7 ,1	4718,5		11	38 ,3	4889,7	—
4	13 ,6	4753,0		12	38 ,8	4892,5	+
5	14 ,8	4759,5		13	39 ,7	4898,1	—
6	19 ,8	4786,1		14	40 ,5	4903,0	—
7	23 ,4	4806,2		15	41 ,3	4906,9	+
8	27 ,1	4826,8					

Mit einer kleineren Quantität Holzgeist wurde weite
beobachtet:

16	38°,7	4731,6	—	22	59°,9	4858,3	—
17	42 ,3	4751,7	—	23	61 ,3	4866,1	+
18	42 ,9	4755,4	—	24	63 ,5	4879,6	+
19	42 ,9	4754,8	+	25	66 ,8	4900,5	+
20	44 ,2	4762,3	+				
21	53 ,0	4815,9	—				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen de Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 7 bi 15, und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 22 18 und 23, 19 und 24, und 20 und 25, so erhält man fü das scheinbare Volum des Holzgeistes im Dilatometer *E* di Formel:

$$\mathfrak{V} = 4681,6 + 5,25105\, t + 0,0004860\, t^2 + 0,00011397\, t^3$$

oder das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0,00112163\, t + 0,00000010381\, t^2 + 0,000000024344\, t^3 \qquad (1$$

(*Lgg.* 0,04985 — 3 0,01625 — 7 0,38640 — 8).

Wie diese Formel die Beobachtungen ausdrückt, ersieht man aus folgender Zusammenstellung, wo die vorher angeführten Beobachtungen jetzt gleichfalls auf 4681,6 bei 0° als Einheit bezogen, d. h. durch diese Zahl dividirt sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beobacht		berechn.			beobacht		berechn.
1	0°,0	1,00024		1,00000	9	28°,2	1,03225		1,03226
2	3 ,3	1,00365		1,00370	10	31 ,4	1,03612		1,03607
3	7 ,1	1,00788		1,00798	11	38 ,3	1,04445	—	1,04448
4	13 ,6	1,01525		1,01533	12	38 ,8	1,04505	+	1,04510
5	14 ,8	1,01664		1,01670	13	39 ,7	1,04624	—	1,04621
6	19 ,8	1,02232		1,02244	14	40 ,5	1,04729	—	1,04722
7	23 ,4	1,02661		1,02662	15	41 ,3	1,04812	+	1,04821
8	27 ,1	1,03101		1,03096					

Die Uebereinstimmung der Rechnung und der Beobachtung bei denjenigen Versuchen, wo sich eine kleinere Quantität Holzgeist in dem Dilatometer befand, ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

Es verhalten sich die scheinbaren Volume

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
16 (−) und 21 (−)	38°,7 und 53°,0	1,04498	1,06361	1,06336
17 (−) - 22 (−)	42 ,3 - 59 ,9	1,04947	1,07301	1,07279
18 (+) - 23 (−)	42 ,9 - 61 ,3	1,05023	1,07468	1,07476
19 (+) - 24 (+)	42 ,9 - 63 ,5	1,05023	1,07780	1,07787
20 (+) - 25 (+)	44 ,2 - 66 ,8	1,05188	1,08240	1,08264

43) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer *D.*

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	0°,0	4685,3		9	27°,7	4833,4	
2	3 ,3	4702,2		10	31 ,0	4851,4	
3	7 ,0	4721,4		11	36 ,5	4881,8	−
4	13 ,4	4755,0		12	39 ,7	4901,1	−
5	14 ,6	4761,9		13	40 ,3	4904,1	+
6	19 ,5	4787,8		14	43 ,4	4923,0	−
7	23 ,0	4806,8		15	45 ,4	4933,6	+
8	26 ,7	4827,4					

Mit einer kleineren Quantität Holzgeist wurde weiter beobachtet:

16	44°,0	4718,7	−	22	60°,2	4815,7	−
17	46 ,4	4731,4	−	23	61 ,6	4822,4	+
18	47 ,3	4736,4	+	24	62 ,2	4826,6	+
19	48 ,1	4742,3	−	25	62 ,8	4830,7	+
20	52 ,4	4766,8	+	26	69 ,0	4869,4	+
21	59 ,8	4813,5	−				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15; und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 22, 18 und 23, 19 und 24, 20 und 25, und 20 und 26, so erhält man für das scheinbare Volum des Holzgeists im Dilatometer *D* die Formel:

$$\mathfrak{B} = 4684{,}4 + 5{,}3440\, t - 0{,}003359\, t^2 + 0{,}00014617\, t^3$$

oder das Volum bei $0^0 = 1$ gesetzt:

Digitized by Google

$$1 + 0{,}0011408\,t - 0{,}00000071705\,t^2 + 0{,}000000031203\,t^3 \qquad (2)$$
$$(Lgg.\ \ 0{,}05721-3\ \ 0{,}85555-7\ \ \ \ 0{,}49419-8).$$

Die Resultate dieser Formel sind, in gleicher Weise wie oben mit den Beobachtungen verglichen:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beobacht.		berechn.			beobacht.		berechn.
1	0°,0	1,00019		1,00000	9	27°,7	1,03181		1,03171
2	3 ,3	1,00380		1,00375	10	31 ,0	1,03565		1,03560
3	7 ,0	1,00790		1,00796	11	36 ,5	1,04203	—	1,04220
4	13 ,4	1,01507		1,01524	12	39 ,7	1,04626	—	1,04611
5	14 ,6	1,01654		1,01660	13	40 ,3	1,04690	+	1,04695
6	19 ,5	1,02207		1,02221	14	43 ,4	1,05093	—	1,05071
7	23 ,0	1,02613		1,02624	15	45 ,4	1,05320	+	1,05323
8	26 ,7	1,03053		1,03054					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
16 (—) und 21 (—)	44°,0 und 59°,8	1,05146	1,07258	1,07233
17 (—) - 22 (—)	46 ,4 - 60 ,2	1,05451	1,07330	1,07289
18 (+) - 23 (+)	47 ,3 - 61 ,6	1,05566	1,07483	1,07484
19 (—) - 24 (+)	48 ,1 - 62 ,2	1,05668	1,07540	1,07570
20 (+) - 25 (+)	52 ,4 - 62 ,8	1,06230	1,07654	1,07654
20 (+) - 26 (+)	52 ,4 - 69 ,0	1,06230	1,08516	1,08555

44) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers E, für das wahre Volum des Holzgeists die Formel:

$$V = 1 + 0{,}00114491\,t + 0{,}00000012992\,t^2 + 0{,}000000024346\,t^3 \qquad (I)$$
$$(Lgg.\ \ 0{,}05878-3\ \ \ 0{,}11368-7\ \ \ \ 0{,}38643-8)$$

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers D:

$$V = 1 + 0{,}0011638\,t - 0{,}00000069084\,t^2 + 0{,}000000031187\,t^3 \qquad (II)$$
$$(Lgg.\ \ 0{,}06588-3\ \ \ 0{,}83938-7\ \ \ \ 0{,}49398-8).$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00115435\,t - 0{,}00000028046\,t^2 + 0{,}000000027766\,t^3 \qquad (III)$$
$$(Lgg.\ \ 0{,}06234-3\ \ \ 0{,}44787-7\ \ \ \ 0{,}44352-8)$$

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das im Mittel gefundene wahre Volum für den Holzgeist:

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mittel)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.).
0	1,00000	1,00000	1,00000	35	1,04127	1,04122	1,04124
5	1,00572	1,00580	1,00576	40	1,04757	1,04745	1,04751
10	1,01148	1,01160	1,01154	45	1,05400	1,05381	1,05391
15	1,01728	1,01741	1,01734	50	1,06061	1,06036	1,06049
20	1,02314	1,02325	1,02319	55	1,06741	1,06711	1,06726
25	1,02908	1,02916	1,02912	60	1,07443	1,07408	1,07425
30	1,03513	1,03513	1,03513	65	1,08166	1,08129	1,08147

Die zwei, mit ganz verschiedenen Apparaten ausgeführten Versuchsreihen geben also sehr genügend übereinstimmende Resultate. Aber die Ausdehnung, welche ich für den Holzgeist gefunden habe, weicht bedeutend von derjenigen ab, wie sie Pierre ermittelt hat. 1 Volum bei 0° erfüllt nämlich

	bei 35°	bei 65°
nach meiner Formel III	1,04124	1,08147
nach Pierre's Formel [1])	1,04380	1,08617.

Die Differenz beider Bestimmungen entspricht in der Nähe des Siedepunkts des Holzgeistes 3°,2 Temperaturdifferenz, d. h. 1 Volum bei 0° erfüllt nach Pierre's Formel bei 65° den Raum, welchen es nach meiner Formel III bei 68°,2 erfüllt.

45) Das specifische Gewicht des Holzgeistes fand ich:

mit App. I	0,80306	für 16°,9
- - II	0,80308	- -

Im Mittel 0,80307 für 16°,9, d. i. reducirt: 0,81796 für 0°.

Frühere Bestimmungen des specifischen Gewichts des Holzgeistes sind:

Dumas u. Péligot:	0,798 für 20°;	d. i. reduc.:	0,8155 für 0°
Deville:	0,807 - 9;	- -	0,8153 - -
Kopp (früher)	0,7938 - 25;	- -	0,8147 - -
Pierre	0,8207 - 0;	- -	0,8207 - -

1) *Annal. de chim. et de phys.*, 3me Série, T. XV, p. 358. Sie ist:

$$V = 1 + 0{,}001185569707407\,t + 0{,}000001564932615\,t^2 + 0{,}000000009111344\,t^3.$$

Am vergleichbarsten unter diesen Bestimmungen sind die von Pierre und meine neuere. Sie differiren um 0,3 Proc.

Nach meiner neueren Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Holzgeistes

bei 0° 39,122 (für A. G. H=1) od. 489,03 (für A. G. O=100)
bei 65°,5 42,338 - - - - - - 529,22 - - - - -

Alkohol (Weingeist, Aethyloxydhydrat; $C_4H_6O_2$).

46) Käuflichen, sogenannten absoluten Alkohol liefs ich mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium mehrere Tage hindurch zusammenstehen, und destillirte dann im Wasserbade sehr wenig davon ab. Das Destillat wurde als »Alkohol *A*« bezeichnet; 0,355 desselben gaben mir bei der Analyse 0,667 Kohlensäure und 0,416 Wasser, d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_6O_2$.
Kohlenstoff	51,24	52,17
Wasserstoff	13,02	13,04
Sauerstoff	35,74	34,79.

Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 742mm,7, zeigte Thermometer 6

		corr. für die Scale.	Reduc. auf 760mm B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit (unter Stöfsen und zitternd)	78,1 bis 78,5	78,4 bis 78,8	79,0 bis 79,4
mit der Kugel im Dampf, sehr constant	77,5	77,8	78°,4.

47) Die Ausdehnung dieses Alkohols wurde in Einer Versuchsreihe, mittelst Thermometer 9 und Dilatometer *D*, bestimmt.

No.	Temp.	Scheinb. Volum	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	4683,3	5	14°,7	4752,9
2	7 ,0	4716,0	6	18 ,1	4769,8
3	8 ,4	4722,8	7	20 ,9	4784,5
4	11 ,5	4737,5	8	23 ,2	4795,9

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
9	24°,6	4802,9		13	40°,8	4887,7	+
10	34 ,5	4855,1	—	14	43 ,0	4901,7	—
11	35 ,7	4861,2	—	15	44 ,3	4907,6	+
12	39 ,5	4881,3	+	16	50 ,3	4942,1	+

Mit einer kleineren Quantität Alkohol wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
17	47°,8	4700,8	—	25	68°,8	4822,0	—
18	48 ,2	4703,3	—	26	70 ,5	4831,2	+
19	50 ,1	4713,9	—	27	74 ,1	4854,7	—
20	51 ,9	4722,8	+	28	76 ,1	4866,1	+
21	53 ,1	4728,7	+	29	77 ,0	4873,2	—
22	55 ,8	4744,0	+	30	79 ,3	4887,2	+
23	59 ,0	4763,5	—				
24	61 ,0	4774,1	+				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 16, und aus den Combinationen 17 und 25, 18 und 27, 19 und 29, 20 und 24, 21 und 26, 22 und 28, 23 und 29, und 24 und 30, so findet man für das scheinbare Volum des Alkohols *A* im Dilatometer *D* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 4682{,}9 + 4{,}7089\,t + 0{,}0052775\,t^2 + 0{,}000069272\,t^3$$

oder das Volum bei $0^0 = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00100556\,t + 0{,}0000011270\,t^2 + 0{,}000000014793\,t^3 \quad (A)$$
$$(Lgg. \quad 0{,}00241-3 \qquad 0{,}05192-6 \qquad 0{,}17005-8).$$

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00009		1,00000	9	24°,6	1,02563		1,02564
2	7 ,0	1,00707		1,00711	10	34 ,5	1,03677	—	1,03664
3	8 ,4	1,00852		1,00854	11	35 ,7	1,03807	—	1,03801
4	11 ,5	1,01166		1,01173	12	39 ,5	1,04237	+	1,04239
5	14 ,7	1,01495		1,01507	13	40 ,8	1,04373	+	1,04391
6	18 ,1	1,01856		1,01865	14	43 ,0	1,04672	—	1,04651
7	20 ,9	1,02170		1,02164	15	44 ,3	1,04798	+	1,04805
8	23 ,2	1,02413		1,02413	16	50 ,3	1,05535	+	1,05531

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

Digitized by Google

No.	bei	wie	zu beobacht	zu berechn.
17 (—) und 25 (—)	47°,8 und 68°,8	1,05226	1,07939	1,07933
18 (—) - 27 (—)	48 ,2 - 74 ,1	1,05275	1,08664	1,08672
19 (—) - 29 (—)	50 ,1 - 77 ,0	1,05507	1,09072	1,09086
20 (+) - 24 (+)	51 ,9 - 61 ,0	1,05730	1,06878	1,06889
21 (+) - 26 (+)	53 ,1 - 70 ,5	1,05878	1,08173	1,08167
22 (+) - 28 (+)	55 ,8 - 76 ,1	1,06219	1,08953	1,08957
23 (—) - 29 (—)	59 ,0 - 77 ,0	1,06629	1,09085	1,09086
24 (+) - 30 (+)	61 ,0 - 79 ,3	1,06889	1,09421	1,09421

48) Der im vorstehenden untersuchte Alkohol *A* schien nach der Analyse noch etwas Wasser zu enthalten; um ganz wasserfreien darzustellen, wurde wiederum käuflicher sogenannter absoluter Alkohol mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, und dann in einem Kolben destillirt, dessen langer Hals nahe an den Bauch des Kolbens verengt, hier mit etwas Drahtgeflecht lose verschlossen und mit Stücken von frisch geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt war. Ueber diese mufsten die Dämpfe des Alkohols hinstreichen (es wird auch viel von ihnen zurückgehalten). Das Destillat wurde als Alkohol *B* bezeichnet; 0,2559 desselben gaben mir bei der Analyse 0,4843 Kohlensäure und 0,3018 Wasser. Das ist:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_6O_2$.
Kohlenstoff	51,62	52,17
Wasserstoff	13,10	13,04
Sauerstoff	35,28	34,79.

49) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 748^{mm},0, zeigte das Thermometer 6

		Corr. f. d. Scale.	Reduc. auf 760^{mm} B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, zitternd, manchmal selbst hüpfend	78°,1 bis 78,5	78,4 bis 78,8	78,8 bis 79,2
mit der Kugel im Dampf, nahe eine Viertelstunde lang ganz constant	77,7	78,0	78,4

Nach dieser Beobachtung (deren Endresultat ganz mit dem an Alkohol *A* erlangten übereinstimmt) ist der Siede-

Digitized by Google

punkt des Alkohols für 760 Mm. B.St. also 78°,4. — Frühere Beobachtungen, die ich wieder auf 760 Mm. B.St. reducire (bei allen befand sich die Thermometerkugel in der Flüssigkeit), ergaben:

	(uncorr.)	B.St.	Reducirt.
Dumas und Boullay	76°	745 Mm.	76°,6
Gay-Lussac	78 ,4	760	78 ,4
Pierre	78 ,3	758	78 ,4
Yelin	77 ,3	722	78 ,7
Kopp (früher)	78 ,8	752	79 ,1.

Keine dieser Beobachtungen ist, meines Wissens, für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

50) Die Ausdehnung des Alkohols *B* untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer *D*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	0°,0	4687,8		9	26°,2	4816,7	
2	5 ,3	4713,1		10	32 ,0	4845,9	—
3	7 ,1	4721,8		11	36 ,1	4867,9	—
4	12 ,8	4749,2		12	38 ,5	4880,4	+
5	15 ,1	4760,7		13	40 ,8	4892,9	+
6	18 ,3	4776,3		14	43 ,4	4908,1	—
7	20 ,6	4787,9		15	44 ,9	4915,2	+
8	23 ,3	4801,8		16	47 ,9	4932,8	+

Mit einer kleineren Quantität Alkohol wurde weiter beobachtet:

17	45°,9	4703,7	—	25	62°,8	4800,2	—
18	46 ,9	4710,5	—	26	69 ,7	4840,1	+
19	47 ,4	4712,7	+	27	75 ,0	4874,8	—
20	48 ,8	4718,7	—	28	77 ,6	4890,0	+
21	52 ,2	4737,5	+	29	79 ,8	4904,5	+
22	55 ,4	4756,9	—				
23	56 ,9	4764,2	+				
24	61 ,6	4792,8	—				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 16, und aus den Combinationen 17 und 24, 18 und 24, 19 und 23, 20 und 25, 21 und 26, 22 und 27, 23

und 28, und 23 und 29, so findet man für das schein-bare Volum des Alkohols *B* im Dilatometer *D* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 4687{,}8 + 4{,}7581\,t + 0{,}0031000\,t^2 + 0{,}000088942\,t^3$$

oder das Volum bei $0^\circ = 1$ gesetzt:

$$v = 1 + 0{,}00101498\,t + 0{,}0000006129\,t^2 + 0{,}000000018973\,t^3 \quad (B_1)$$
$$(Lgg.\quad 0{,}00646-3 \qquad 0{,}82039-7 \qquad 0{,}27814-8).$$

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn			beob.		berechn.
1	0°,0	1,00000		1,00000	9	26°,2	1,02750		1,02738
2	5 ,3	1,00540		1,00546	10	32 ,0	1,03373	—	1,03378
3	7 ,1	1,00725		1,00725	11	36 ,1	1,03842	—	1,03839
4	12 ,8	1,01310		1,01314	12	38 ,5	1,04108	+	1,04114
5	15 ,1	1,01555		1,01555	13	40 ,8	1,04375	+	1,04380
6	18 ,3	1,01888		1,01891	14	43 ,4	1,04699	—	1,04685
7	20 ,6	1,02135		1,02136	15	44 ,9	1,04853	+	1,04862
8	23 ,3	1,02432		1,02424	16	47 ,9	1,05226	+	1,05223

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
17 (—) und 24 (—)	45°,9 und 61°,6	1,04981	1,06970	1,06946
18 (—) - 24 (—)	46 ,9 - 61 ,6	1,05101	1,06937	1,06946
19 (+) - 23 (+)	47 ,4 - 56 ,9	1,05162	1,06311	1,06339
20 (—) - 25 (—)	48 ,8 - 62 ,8	1,05330	1,07149	1,07105
21 (+) - 26 (+)	52 ,2 - 69 ,7	1,05748	1,08038	1,08037
22 (—) - 27 (—)	55 ,4 - 75 ,0	1,06149	1,08780	1,08784
23 (+) - 28 (+)	56 ,9 - 77 ,6	1,06339	1,09147	1,09159
23 (+) - 29 (+)	56 ,9 - 79 ,8	1,06339	1,09471	1,09484

51) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer *E*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	0°,0	4683,8		9	26°,0	4811,9	
2	5 ,5	4709,5		10	32 ,7	4847,4	—
3	7 ,3	4718,0		11	36 ,9	4869,8	—
4	12 ,9	4745,1		12	38 ,6	4877,9	+
5	15 ,2	4756,7		13	41 ,0	4892,1	—
6	18 ,2	4771,8		14	43 ,0	4901,8	+
7	20 ,4	4783,3		15	45 ,4	4915,9	+
8	23 ,2	4797,0					

Digitized by Google

Mit einer kleineren Quantität Alkohol wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
16	46°,5	4707,2	—	24	65°,5	4813,9	+
17	47 ,0	4710,6	—	25	66 ,9	4824,6	—
18	51 ,3	4731,7	+	26	68 ,1	4830,0	+
19	52 ,3	4739,3	—	27	74 ,4	4872,1	—
20	52 ,9	4740,9	+	28	76 ,0	4879,4	+
21	55 ,6	4758,1	—				
22	57 ,7	4769,8	—				
23	58 ,7	4774,8	+				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15, und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 22, 18 und 24, 19 und 25, 20 und 26, 21 und 27, 23 und 28, und 23 und 28 (letztere doppelt, um gleichviel Combinationen aus Maximum- und Minimum-Beobachtungen zusammenzubringen), so findet man für das scheinbare Volum des Alkohols *B* im Dilatometer *E* den Ausdruck:

$$\mathfrak{B} = 4682{,}6 + 4{,}8515\, t + 0{,}002304\, t^2 + 0{,}000089142\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0{,}00103440\, t + 0{,}00000049204\, t^2 + 0{,}000000019035\, t^3 \quad (B_{II})$$

$$(Lgg. \quad 0{,}01469-3 \qquad 0{,}69200-7 \qquad 0{,}27956-8)$$

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn.			beob.		berechn.
1	0°,0	1,00026		1,00000	9	26°,0	1,02761		1,02755
2	5 ,5	1,00574		1,00570	10	32 ,7	1,03519	—	1,03503
3	7 ,3	1,00756		1,00759	11	36 ,9	1,03998	—	1,03980
4	12 ,9	1,01335		1,01346	12	38 ,6	1,04171	+	1,04175
5	15 ,2	1,01582		1,01588	13	41 ,0	1,04474	—	1,04455
6	18 ,2	1,01905		1,01910	14	43 ,0	1,04681	+	1,04690
7	20 ,4	1,02151		1,02146	15	45 ,4	1,04982	+	1,04975
8	23 ,2	1,02443		1,02450					

Digitized by Google

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht	zu berechn.
16 (—) und 21 (—)	46°,5 und 55°,6	1,05107	1,06244	1,06230
17 (—) - 22 (—)	47 ,0 - 57 ,7	1,05169	1,06491	1,06498
18 (+) - 24 (+)	51 ,3 - 65 ,5	1,05693	1,07529	1,07521
19 (—) - 25 (—)	52 ,3 - 66 ,9	1,05817	1,07722	1,07710
20 (+) - 26 (+)	52 ,9 - 68 ,1	1,05892	1,07882	1,07873
21 (—) - 27 (—)	55 ,6 - 74 ,4	1,06230	1,08775	1,08752
21 (+) - 28 (+)	58 ,7 - 76 ,0	3,06627	1,08963	1,08981

52) Die Formel A giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers D, für das wahre Volum des Alkohols A die Formel:

$$V = 1 + 0{,}00102853\,t + 0{,}0000011501\,t^2 + 0{,}000000014819\,t^3 \qquad (\mathrm{I})$$
$$(Lgg.\quad 0{,}01222-3 \qquad 0{,}06074-6 \qquad 0{,}17082-8)$$

Die Formel B_1, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers D, für das wahre Volum des Alkohols B:

$$V = 1 + 0{,}00103795\,t + 0{,}00000068461\,t^2 + 0{,}000000018988\,t^3 \qquad (\mathrm{II}_1)$$
$$(Lgg.\quad 0{,}01618-3 \qquad 0{,}83545-7 \qquad 0{,}27848-8)$$

und eben so die Formel B_{II}, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers E:

$$V = 1 + 0{,}00105768\,t + 0{,}00000051612\,t^2 + 0{,}000000019046\,t^3 \qquad (\mathrm{II}_2)$$
$$(Lgg.\quad 0{,}02436-3 \qquad 0{,}71275-7 \qquad 0{,}27980-8).$$

Diese Formeln ergeben (siehe die folgende Tabelle) die Ausdehnung für den Alkohol A und für den Alkohol B ganz gleich, so dafs man aus ihnen das Mittel nehmen kann; es ist:

$$V = 1 + 0{,}00104139\,t + 0{,}0000007836\,t^2 + 0{,}000000017618\,t^3 \qquad (\mathrm{III})$$
$$(Lgg.\quad 0{,}01761-3 \qquad 0{,}89409-7 \qquad 0{,}24596-8).$$

Folgende Tabelle ergiebt die Endresultate der drei Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für den Alkohol:

	Wahres Volum.			
	I.	II₁.	II₂.	III. (Mittel.)
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
5	1,00517	1,00521	1,00530	1,00523
10	1,01043	1,01047	1,01065	1,01052
15	1,01574	1,01578	1,01604	1,01585

Google

	Wahres Volum.			
	I.	II_1.	II_2.	III. (Mittel.)
20	1,02115	1,02118	1,02151	1,02128
25	1,02666	1,02668	1,02706	1,02680
30	1,03229	1,03227	1,03270	1,03242
35	1,03805	1,03798	1,03847	1,03817
40	1,04393	1,04384	1,04436	1,04404
45	1,04996	1,04983	1,05039	1,05006
50	1,05616	1,05598	1,05655	1,05623
55	1,06252	1,06229	1,06290	1,06257
60	1,06905	1,06884	1,06943	1,06910
65	1,07578	1,07557	1,07616	1,07584
70	1,08271	1,08252	1,08310	1,08278
75	1,08986	1,08971	1,09027	1,08994
80	1,09723	1,09714	1,09767	1,09735

Frühere Bestimmungen der Ausdehnung des absoluten Alkohols, welche den hier mitgetheilten vergleichbar sind, rühren her von Muncke und von Pierre. 1 Volum Alkohol bei 0° erfüllt

	bei 35°	bei 75°
nach meiner Formel III	1,03817	1,08994
nach Pierre's Formel [1])	1,03890	1,08907
nach Muncke's Formel [2])	1,03849	1,08538.

Pierre's Resultate stimmen hiernach mit den meinigen sehr genügend überein; Muncke's hingegen differiren nahe bei dem Siedpunkte von den beiden andern bedeutend. Muncke's Formel ist aus Beobachtungen zwischen —15° und +65° abgeleitet; sie giebt die Ausdehnung für höhere Temperaturen offenbar unrichtig an, denn die durch sie ausgedrückte Curve hat bei etwa 55° einen Wendepunkt, und ist für höhere Temperaturen gegen die Abscissenlinie concav. (Ich gebe den Wendepunkt nur annähernd, wie er aus der am angeführten Orte mitgetheilten Tabelle von Muncke folgt, da eine genauere Ermittlung unnöthig ist.)

53) Das specifische Gewicht des Alkohols *A* fand ich

1) Pierre am angeführten Orte, S. 354; seine Formel ist:
$$V = 1 + 0{,}0010486301060063\,t + 0{,}000001750990620\,t^2 + 0{,}000000001345183\,t^3.$$

2) Muncke in Gehler's Wörterbuch, Bd. 10, S. 923; seine Formel ist
$$V = 1 + 0{,}0010151148\,t + 0{,}0000030884\,t^2 - 0{,}0000000192458\,t^3.$$

Digitized by Google

mit App. I 0,79906 bei 14°,8
- - II 0,79895 - -

Im Mittel 0,79900 bei 14°,8; d. i. reducirt: 0,81087 bei 0°.

Das specifische Gewicht des Alkohols *B* fand ich

mit App. I 0,79822 bei 14°,0
- - II 0,79820 - -

Im Mittel 0,79821 bei 14°,0; d. i. reducirt: 0,80950 bei 0°.

Diese letztere Bestimmung betrachte ich auf Grund der Analyse als die richtigere, und lege sie der unten folgenden Bestimmung des specifischen Volums zu Grund.

Frühere Bestimmungen des specifischen Gewichts des Alkohols sind [1]):

Muncke	0,8062 bei	0°;	d. i. reduc.:	0,8063 bei 0
Meifsner	0,791 -	20 ;	- - -	0,8066 - -
Dumas u. Boullay	0,7925 -	18 ;	- - -	0,8067 - -
Gay-Lussac	0,79235 -	17,9;	- -	0,8075 - -
Kopp (früher)	0,7996 -	15 ;	d. i. -	0,8117 - -
Pierre	0,8151 -	0 ;	- - -	0,8151 - -

Der Alkohol, dessen specifisches Gewicht ich früher bestimmte, war durch Digestion von käuflichem sogenannten absoluten Alkohol mit Chlorcalcium und Rectification bereitet worden; ich hatte keine Analyse desselben gemacht. Die neuere, vom Alkohol *B* erlangte Bestimmung mufs ich für zuverlässiger halten. Sie stimmt mit den Resultaten der meisten früheren Beobachter gut überein; Pierre's Angabe weicht mehr von diesen ab, sie differirt von Muncke's, Meifsner's, Dumas's und Boullay's Bestimmungen um etwa 1 Procent.

Nach meiner neueren Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Vol. des Alkohols

bei 0° 56,825 (für A. G. H=1) od. 710,32 (für A. G. O=100)
bei 78°,4 62,222 - - - - - 777,77 - - - -

(Schlufs im nächsten Heft.)

1) Die Angaben von Muncke und von Gay-Lussac beziehen sich auf Wasser von der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums als Einheit.

Google

II. *Fortgesetzte magnetische Versuche;*
von Paul Wolfgang Haecker in Nürnberg.

Die Gleichung für die Anziehungskraft der magnetischen Masse und für die Tragkraft der Magnete, welche ich in einer früheren Abhandlung in dieser Zeitschrift [1]) mittheilte, nämlich:

$$z = a . \sqrt[3]{p^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

wo z die Tragkraft der Magnete, p die Masse und a die Tragkraft der Gewichtseinheit bedeutet, ist allgemein. Aus diesem Grunde ist die von mir angegebene Gleichung für die Schwingungsdauer, nämlich:

$$t = c . \sqrt[3]{p} . \sqrt[6]{l} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (II)$$

wo t die Schwingungsdauer, p die Masse, l die Länge und c die Schwingungsdauer eines Magnetstabes von der Gewichts- und Längeneinheit bedeutet, und welche hier ein baierisches Loth und ein französischer Zoll ist, nicht allgemein.

Man kann aber obige Gleichung (II) auf eine andere Form bringen, wenn man statt der Masse das Volumen setzt, wodurch man erhält:

$$t = c . \sqrt{l} . \sqrt[3]{w} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (III)$$

wo t die Schwingungsdauer, l die Länge, w den Querschnitt und c die Schwingungsdauer eines Cubus von der Volumeneinheit bedeutet, aus welcher Gleichung sich die Abhängigkeit der Schwingungsdauer vom Querschnitt leichter erkennen läfst. Da aber diese Gleichung nur innerhalb gewisser Gränzen richtige Werthe giebt, so wurden, um zur Kenntnifs dieser Gränzen zu gelangen, folgende Versuche angestellt. Es wurde untersucht, welchen Einflufs die Vergröfserung der Querschnitte bei unveränderter Länge auf die Schwingungsdauer ausübt, und um ein ganz allgemeines Resultat zu erhalten, so wurde die Form des Cubus gewählt.

1) Annalen, Bd. 57, S. 321 und Bd. 62, S. 366.

Digitized by Google

Zu diesem Zwecke wurden 37 Platten, im Gewicht von $30\frac{1}{4}$ Loth, magnetisirt. Die Länge und Breite derselben war 22 Linien; sie bildeten daher ein Quadrat, und waren von ziemlich gleicher Dicke. Die mittlere Schwingungsdauer der einzelnen Platten war, wenn man sie auf die Kante stellte, 2,66 Secunden, liefs man sie aber der Fläche nach schwingen, 3,76 Secunden, es verhält sich daher die erstere Schwingungsdauer zu der letzteren, wenn b die Breite bezeichnet, wie l zu $\sqrt{l^2 + b^2}$. Die Schwingungsdauer der einzelnen Platten variirte von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ Secunde. Als nun diese 37 Platten aufeinandergelegt und fest zusammengebunden waren, so erhielt ich einen magnetischen Körper, welcher 22 Linien lang, 22 Linien breit und 16 Linien dick war. Meiner Absicht nach sollte er eigentlich ein Cubus werden; allein von den 49 Platten, welche ich dazu bestimmte, mufsten 12 Stück wegen ungeeigneter Qualität weggelassen werden. Denn haben die Platten Stellen von ungleicher materieller Beschaffenheit, oder sind sie zu weich, so verrücken sich im ersten Fall ihre Pole, im zweiten werden dieselben sogar umgekehrt, ihre Kräfte werden daher negativ, und der Versuch wird dadurch ganz unbrauchbar. Die Schwingungsdauer sämmtlich aufeinandergelegter Platten war

14,15 Secunden.

Multiplicirt man nun die Schwingungsdauer von 3,76 Secunden mit der Cubikwurzel von 37, so erhält man eine Schwingungsdauer von

12,50 Secunden,

welche von der gefundenen nur um 1,65 Secunden abweicht. Nimmt man hiebei darauf Bedacht, dafs durch das Aufeinanderlegen so vieler Platten viele Zwischenräume entstehen, dafs sie einen gröfseren Raum einnehmen als eine compacte Masse, berücksichtigt man, dafs die Kräfte dieser Platten nicht vollkommen gleich waren, so wie die stärkere Torsion des Fadens, so ist mit vieler Wahrscheinlichkeit dieser geringe Unterschied nur dem Einflufs dieser Umstände

stände zuzuschreiben, und man sieht, dafs die angegebene Gleichung für den Cubus ihren richtigen Werth giebt.

Es wurde nun untersucht, welchen Einflufs bei ein und derselben Masse die Verminderung der Querschnitte oder die Vergröfserung der Länge ausübe, wenn diese Dimensionen die gewöhnlichen Gränzen überschreiten. Zu diesem Endzwecke wurden vier Magnetstäbe von verschiedener Länge, alle von einerlei Gewicht, jeder $8\frac{1}{2}$ Loth schwer, verfertigt, nämlich:

	Länge.	Schwingungsdauer.	Tragkraft.	*log c.*
No. 1.	6 Zoll	7,50	64 Loth	0,435
- 2.	12 -	8,32	64 -	0,432
- 3.	18 -	11,35	64 -	0,536
- 4.	18 -	11,10	64 -	0,526.

Die Tragkraft dieser Stäbe ist nur diejenige an einem Pole. Aus dieser Versuchsreihe ergiebt sich, dafs alle Stäbe gleiche Tragkraft, mithin gleiche magnetische Anziehungskraft besitzen, bis auf den geringen Unterschied von 0,25 Secunden, welcher in der Schwingungsdauer zwischen No. 3 und 4 stattfindet, der aber bei geraden Stäben in der Tragkraft nicht mit Sicherheit aufgefunden werden kann. Bei den zwei ersten Stäben stimmen die Werthe von *log c* gut mit einander überein, bei den zwei letzteren nimmt aber der Werth von *log c* auffallend zu. Da ich deswegen bei No. 3 einen Fehler vermuthete, so wurde No. 4 verfertigt, aber *log c* änderte sich nur unbedeutend, und da alle diese Stäbe mit der gröfsten Sorgfalt und Aufmerksamkeit gemacht wurden, so konnte ich mit ziemlicher Gewifsheit schliefsen, dafs bei den zwei letzteren der Querschnitt zu klein oder ihre Länge zu grofs war. Nun wurde ein Magnetstab,

No. 5 von 33 Zoll Länge und 41 Loth Gewicht,

verfertigt.

Die Schwingungsdauer desselben betrug:

19,88 Secunden, daher $\log c = 0{,}507$;

allein die Schwingungsdauer desselben hätte bei $\log c = 0{,}432$

16,70 Secunden

Digitized by Google

betragen sollen, und *log c* ist hier abermals **viel zu**
obgleich dieser Stab beinahe fünf Mal schwerer, **un**
ganz zwei Mal so lang war wie No. 3 und 4. **D**
seine Schwingungsdauer durch kein Mittel mehr **verm**
werden konnte, so wurde er in zwei ungleiche **Thei**
trennt, ohne dafs er jedoch dabei in's Feuer **geko**
wäre, weil sich sonst nichts mit Gewifsheit hätte **erm**
lassen, dadurch erhielt ich zwei Stäbe:

	Länge.	Gewicht.	Schwingungsdauer.	*log*
No. 6.	$25\frac{3}{4}$ Zoll	$31\frac{3}{4}$ Loth	15,22 Sec.	0,4
- 7.	$7\frac{1}{4}$ -	$9\frac{1}{4}$ -	7,87 -	0,4

Durch diese Operation wurde bei No. 6 eine gr
Verminderung in dem Werth von *log c* erhalten, und
gleich ein Anhaltspunkt zur Bestimmung der Masse e
längeren Magnetstabes gewonnen. Es wurde daher ein M
netstab:

No. 8 von $49\frac{3}{4}$ Zoll Länge und $4\frac{3}{8}$ Pfund Gewicht,
verfertigt.

Die Schwingungsdauer desselben war:

28,27 Secunden;

dieses weicht von der gesetzlichen, wo $log\ c = 0,432$ ist, n
0,97 Secunden ab, und dieser Unterschied kann unberüc
sichtigt bleiben. Vergleicht man nun die Längen von

12 Zoll $25\frac{3}{4}$ Zoll $49\frac{3}{4}$ Zoll

mit ihren Massen von $8\frac{1}{2}$ Loth $31\frac{3}{4}$ Loth 140 Loth,
so sieht man, dafs wenn der Werth von *c* bei einer Mass
von $8\frac{1}{2}$ Loth für den kleinsten Querschnitt oder für di
gröfste Länge ein kleinster bleiben soll, die gröfste Länge
nicht gröfser als 12 Zoll seyn darf, und soll dieses für jede
gegebene Masse der Fall seyn, so müssen von da an die
Längen wie die Quadratwurzeln aus den Massen, oder die
Massen wie die Quadrate der Längen wachsen oder abnehmen, woraus folgt, dafs Länge und Querschnitt in gleichem
Verhältnifs wachsen oder abnehmen müssen, wodurch also
der Quotient $\frac{l}{w}$ eine beständige Gröfse ist, welche den

Gränzwerth für den kleinsten Querschnitt oder für die gröfste Länge bezeichnet, wo $t = c \,.\, \sqrt{l \sqrt[3]{w}}$ bleibt. Wie genau nun die Constante $\frac{l}{w}$ bestimmt sey, wird sich später aus den Versuchen ergeben. Es bleibt nun zu bestimmen übrig, wie sich die Schwingungsdauer ändert und welche Form die Gleichung erhält, wenn die Länge ihren Gränzwerth überschreitet. Diefs kann aber nicht eher geschehen, als bis vorher bekannt ist, wie sich die Schwingungsdauer ändert, wenn die Masse eines Magnetstabes, dessen Länge den Gränzwerth erreicht hat, vermindert wird, wenn dabei die Länge immer die nämliche bleibt. Zu diesem Endzwecke wurden nun vier Stäbe von 24 Zoll Länge und von verschiedenem Gewicht verfertigt, nämlich:

	Länge.	Gewicht.	Schwingungsdauer.
No. 9.	24 Zoll	$21\frac{3}{4}$ Loth	14,72 Secunden
- 10.	24 -	$12\frac{3}{8}$ -	15,12 -
- 11.	24 -	7 -	14,92 -
- 12.	24 -	$2\frac{9}{16}$ -	14,68 -

weiter konnte ich mit Verminderung der Masse nicht fortfahren, da so lange und dünne Stäbe wie No. 12, wenn sie vollkommen magnetisirt seyn sollen und ihr Indifferenzpunkt genau in der Mitte liegen soll, schwierig zu verfertigen sind. Die Unterschiede in der Schwingungsdauer dieser vier Stäbe sind so beschaffen, dafs sie nicht von Verminderung ihrer Masse, sondern vielmehr von ihrer verschiedenen materiellen Beschaffenheit herzuleiten sind. Nun wurden die zwei Stäbe

No. 9 von $21\frac{3}{4}$ Loth }
- 10 - $12\frac{3}{8}$ - } $34\frac{1}{8}$ Loth aufeinandergelegt.

So vereinigt, hatten sie eine Schwingungsdauer von

15,64 Secunden.

Der dünnere dieser Stäbe hatte sich durch das Härten etwas verzogen, so dafs sie sich bei dem Aufeinanderlegen nur unvollkommen berührten, welcher Umstand bei so langen und dünnen Stäben die Schwingungsdauer verzögert, daher

Digitized by Google

die Unterschiede in der Schwingungsdauer zwischen de einzelnen und den zwei vereinigten Stäben nur diesem Ei flufs zuzuschreiben sind. Hier ist zu bemerken, dafs dies Versuche gar nichts beweisen würden, wenn die Stäbe nich so vollkommen magnetisirt worden wären, dafs eine Ve stärkung ihrer Kraft nicht mehr möglich war. Wenn ma nun vermöge der aufgefundenen Constante berechnet, wi viel ein Stab von 24 Zoll Länge wiegen mufs, damit *log* ein kleinster bleibe, so ergiebt sich ein Gewicht von 3 Loth; dieses giebt bei dem Werth von $log\, c = 0{,}432$, wi er bei diesem Materiale gefunden wurde, und wie er auc in der Folge immer angenommen werden wird, eine Schwin gungsdauer von 14,86 Secunden, welche der mittlere Schwingungsdauer der vier Stäbe von No. 9 bis 12 gleic ist. Diese Versuche zeigen daher, dafs wenn die Läng ihren Gränzwerth erreicht hat, durch Verminderung de Masse bei unveränderter Länge, keine Aenderung in de Schwingungsdauer stattfindet, und dafs jede Länge ihre be stimmte kürzeste Schwingungsdauer hat, welche bei de Gränzwerth eintritt.

Um nun die Gränzwerthe der Längen, welche sich je doch nach dem Werthe von *log c* richten, bei verschiede nen Stäben kennen zu lernen, so füge ich eine kleine Ta belle hier bei. Durch Reduction aus den Gleichungen (II und (III) erhält man für das Verhältnifs der Schwingungs dauer, welches die Stäbe bei ihren Gränzwerthen der Läng haben, das einfache Verhältnifs:

$$\sqrt[6]{l^5} \text{ zu } \sqrt[6]{L^5}.$$

Tabelle der Gränzwerthe der Längen verschiedener Magnetstäbe.

$log\, c = 0{,}432.$

Länge.	Gewicht.	Länge.	Gewicht.
16 Fufs	68 Pfd.	21 Zoll	26 Loth
8 -	17 -	18 -	$19\frac{1}{8}$ -
$7\frac{1}{2}$ -	14 - 30 Loth	15 -	$13\frac{1}{4}$ -
7 -	13 - — -	12 -	$8\frac{1}{2}$ -

Digitized by Google

Länge.	Gewicht.		Länge.	Gewicht.
6½ Fuſs	11 Pfd.	7 Loth	10 Zoll	$5\frac{9}{10}$ Loth
6 -	9 -	18 -	8 -	3¾ -
5½ -	8 -	1 -	6 -	2¼ -
5 -	6 -	20 -	4 -	$\frac{9}{16}$ -
4½ -	5 -	12 -	3 -	½ -
4 -	4 -	8 -	2 -	¼ -
3½ -	3 -	8 -	1½ -	$\frac{1}{5}$ -
3 -	2 -	12 -	1 -	$\frac{1}{16}$ -
2½ -	1 -	21 -		
2 -	1 -	2 -		

Bei Stäben also, bei welchen bei unveränderter Länge die gesetzliche Masse vermindert wird, bleibt die Schwingungsdauer ungeändert, und die Gleichungen (II) und (III) erhalten die Form:

$$\text{(IV)} \qquad t = c\sqrt[3]{p}\sqrt[6]{l}\sqrt[3]{\frac{p_0}{p}} \qquad t = c\,.\sqrt{l}\,.\sqrt[3]{w}\sqrt[3]{\frac{w_0}{w}} \qquad \text{(V)}$$

wo die Buchstaben, welche mit 0 bezeichnet sind, die gesetzlichen Werthe, welche der Länge angehören, die übrigen Buchstaben aber das wirkliche Gewicht und den wirklichen Querschnitt des Stabes bezeichnen. Nun kann auch die Gleichung für die Schwingungsdauer angegeben werden, wenn der Stab seine gesetzliche Länge überschreitet. Die Schwingungsdauer ändert sich nämlich von da an um den den Werth $\sqrt[3]{\frac{w_0}{w}}\,.\sqrt{\frac{L}{l_0}}$, daher wird die Gleichung:

$$t = c\,.\sqrt[3]{w_0}\sqrt{l_0}\sqrt[3]{\frac{w_0}{w}}\,.\sqrt{\frac{L}{l_0}} \quad \ldots\ldots \quad \text{(VI)}$$

wo die Buchstaben, welche mit 0 bezeichnet sind, den gesetzlichen Querschnitt und die gesetzliche Länge, die übrigen Buchstaben aber den wirklichen Querschnitt und die wirkliche Länge des Stabes bezeichnen. Reducirt man obige Gleichung auf die Masse, so erhält man:

$$t = c\,.\sqrt[3]{p}\,.\sqrt[6]{l_0}\,.\sqrt[6]{\frac{L^3}{l_0^{\,3}}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(VII)}$$

wo p und L das Gewicht und die Länge des Stabes, l_0 aber die gesetzliche Länge, welche dem Gewicht p angehört, bedeuten. Dieses ist daher die Gleichung, wenn der

Digitized by Google

Stab für seine Masse eine zu grofse Länge hat; wo daher die gesetzliche Länge nicht überschritten wird, fällt der Factor $\sqrt[6]{\frac{L^5}{l_0^{\,5}}}$ weg, und man erhält wieder die frühere Gleichung (II).

Es bleibt nun zu untersuchen übrig, ob obige Formel richtig sey, und wie genau die Constante $\frac{l}{w}$ bestimmt sey, wozu die Schwingungsdauer der Stäbe No. 3, 4, 5, 12 dienen soll. Die mittlere Schwingungsdauer der Stäbe No. 3 und 4 war bei einer Länge von 18 Zoll und $8\frac{1}{2}$ Loth Gewicht 11,23 Secunden, die gesetzliche Länge für diese Masse ist 12 Zoll, und hiebei ist die Schwingungsdauer 8,32 Secunden, dieselbe mit $\sqrt[6]{\left(\frac{18}{12}\right)^5}$ multiplicirt, giebt eine Schwingungsdauer von

11,54 Secunden,

wenn $log\ c = 0{,}432$ ist.

Die Schwingungsdauer des Stabes No. 5 war bei einer Länge von 33 Zoll und 41 Loth Gewicht

19,88 Secunden,

die gesetzliche Länge für diese Masse ist $26\frac{1}{3}$ Zoll, hiebei ist die Schwingungsdauer 16,14 Secunden, diese mit $\sqrt[6]{\left(\frac{33}{26\frac{1}{3}}\right)^5}$ multiplicirt, giebt eine Schwingungsdauer von

19,40 Secunden.

Welche Schwingungsdauer erhält ein Stab von $2\frac{9}{16}$ Loth Gewicht bei einer Länge von 24 Zoll, wenn $log\ c = 0{,}432$ ist?

Die gesetzliche Länge für diese Masse ist 6,6 Zoll, und hiebei die Schwingungsdauer gleich 5,06 Sec. $= log\ 0{,}704$

hiezu $log \sqrt[6]{\left(\frac{24}{6{,}6}\right)^5}$ $\quad 0{,}467$

$log\ 1{,}171$

giebt eine Schwingungsdauer von 14,83 Secunden. Die Versuche ergaben aber eine Schwingungsdauer von

14,68 Secunden.

No. 13. Ein Stab von $2\frac{1}{8}$ Loth Gewicht und 12 Zoll Länge hatte eine Schwingungsdauer von

8,20 Secunden;

der Stab No. 2 von $8\frac{1}{2}$ Loth Gewicht hatte bei gleicher Länge eine Schwingungsdauer von

8,32 Secunden.

Diese Versuche stimmen mit der Rechnung genauer überein als man erwarten sollte, wenn man dabei Rücksicht nimmt, dafs der Werth von $\log c$ in keiner Masse genau derselbe bleibt.

Wir kehren nun zu dem constanten Quotienten $\frac{l}{w}$ zurück. Da dieser eine beständige Gröfse ist, so wird, wenn Länge und Querschnitt in gleichem Verhältnifs abnehmen, jeder Stab endlich zu einem Cubus, weil eine Seite des Querschnitts im Verhältnifs der Quadratwurzel der Länge abnimmt. Bei meinen Versuchen ist bei dem Stab von $8\frac{1}{2}$ Loth Gewicht und 12 Zoll oder 144 Linien Länge, alles in Linien ausgedrückt $\log l = 2{,}1583$, $\log w = 1{,}0624$, daher $\log l - \log w = 1{,}0959$ gleich der Zahl 12,47. Dieser Quotient drückt aus, dafs wenn die Masse bis zu dieser Gränze abnimmt ein kleiner Cubus erhalten werde, dessen eine Seite $\frac{1}{12{,}47}$ Linie lang und dessen Querschnitt $\frac{1}{155{,}5}$ Linie grofs ist, daher $\frac{12{,}47}{155{,}5} = 12{,}47$. Würde die Masse noch weiter abnehmen, so würde die Länge negativ werden und der Magnet würde transversal schwingen. Man verwandele nun die Schwingungsdauer von 8,32 Secunden, welche der obige Stab von 12 Zoll Länge hat in Quarten, so erhält man 29944 Quarten, und suche wie grofs die Schwingungsdauer dieses kleinen Cubus von $\frac{1}{12{,}47}$ Linie Länge seyn würde nach der Proportion:

$$\sqrt[6]{L^5} : \sqrt[6]{l^5} = 29944 : x,$$

so erhält man eine Schwingungsdauer von 58,14 Quarten.

Nun suche man ferner die Dauer der Pendelschwingung des genannten kleinen Cubus, nehme die Länge des physischen oder des zusammengesetzten Pendels, das, ohne Breite zu besitzen, seiner ganzen Länge nach schwer ist, zu 660 Linien an, so giebt diefs eine Schwingungsdauer von 39,69 Quarten; diefs, wegen der Breite mit der Quadratwurzel aus 2 multiplicirt, giebt 56,71 Quarten. Man sieht, dafs bei dieser Länge hier die Pendelschwingungen mit den magnetischen Schwingungen zusammenfallen oder gleiche Dauer mit denselben haben. Wenn nun nach dem magnetischen Gesetz die Quadrate der Massen wie die Cubi ihrer magnetischen Kräfte wachsen, so drückt die Constante $\frac{l}{w}$ diejenige Gröfse aus, oder giebt die Gränze an, von welcher dieses Verhältnifs der Kräfte in Beziehung auf die Schwingungsdauer seinen Anfang nimmt. Denn würde von da an die Masse noch weiter gesetzlich abnehmen, so würde der Magnet transversal schwingen, die magnetischen Schwingungen würden aber von da an schneller als die Pendelschwingungen bei gleicher Länge erfolgen. Soll nun die Schwingungsdauer der magnetischen Kraft ihrer Masse proportional, oder soll t im Verhältnifs zu $\sqrt{l\sqrt[3]{w}}$ bleiben, so darf von der angegebenen Gränze an die Länge nicht stärker als das Quadrat einer Seite oder als die Quadratwurzel der Masse wachsen, und man erkennt daraus, warum der gefundene Gränzwerth stattfinde. Es sey nun die Länge des genannten kleinen Cubus von der Einheit $\frac{l}{w} = \frac{1}{m}$, die Länge des Magnetstabes sey $= l$, sein Querschnitt $= w$, so ist die Länge eines Magnetstabes, welcher von der Einheit in dem gesetzlichen Verhältnifs fortgewachsen ist, lm Mal länger, und sein Querschnitt ist wm Mal gröfser als der Querschnitt der Einheit. Die Schwingungsdauer des genannten kleinen Cubus von $\frac{1}{m}$ Linie Länge sey $= c_0$. Weil nun in dem erwähnten Fall die Länge in eben demselben Verhältnifs zur Masse gewachsen ist, als wie die

Digitized by Google

magnetische Kraft zur Masse, so ist die Gleichung für den Gränzwerth der Länge:

$$t = c_0 \sqrt{lm} . \sqrt[3]{lm} \;\; ; \;\; t = c_0 \sqrt[6]{lm^5} ,$$

wo c_0 die Pendelschwingungs- oder die magnetische Schwingungsdauer des kleinen Cubus von $\frac{1}{m}$ Linie Länge bedeutet. Daraus kann nun t leicht bestimmt werden, wenn sich die Dimensionen ändern. Wird die Länge bei unveränderter Masse q mal kleiner, so wird der Querschnitt q mal gröfser, und es wird:

$$t = c_0 \sqrt[6]{\frac{lm^5}{\sqrt{q}}} . \sqrt[3]{q} \qquad t = c_0 \sqrt[6]{\frac{lm^5}{\sqrt[6]{q}}} ,$$

wird aber die Länge q mal gröfser, so wird der Querschnitt q mal kleiner, und weil im Verhältnifs zur Länge der Querschnitt q mal zu klein ist, so wird:

$$t = c_0 \sqrt[6]{lm^5} . \sqrt{q} . \sqrt[3]{q} \qquad t = c_0 \sqrt[6]{lm^5} \sqrt[6]{q^5} ,$$

welche Gleichungen mit den früheren (II), (III), (VI), (VII) gleichbedeutend sind. Bleibt aber die Länge unverändert, und die Masse oder der Querschnitt wird um den Werth von q vermindert, so wird:

$$t = c_0 \sqrt[6]{\frac{lm^5}{\sqrt[3]{q}}} . \sqrt[3]{q} \qquad t = c_0 \sqrt[6]{lm^5} ,$$

denn da die Quadrate der Masse abnehmen, wie die Cubi ihrer magnetischen Kräfte, so steht die Intensität der magnetischen Kraft in dem umgekehrten Verhältnifs zur Masse, und die Schwingungsdauer bleibt unverändert. Eben so wenig kann ein Stab, der für seine Länge nicht seine gesetzliche Masse besitzt, durch Vermehrung derselben eher seine Schwingungsdauer ändern, als bis er wieder sein gesetzliches Gewicht erreicht hat. Da nun der Gränzwerth der Länge für $\log c = 0,432$ festgesetzt ist, so läfst sich derselbe für jeden andern Werth von $\log c$ leicht ohne weitere Versuche bestimmen. Je kleiner übrigens der Quotient $\frac{l}{w}$ ist, desto gröfser ist die mag-

Digitized by Google

netische Kraft der Stäbe. Bliebe der Werth von c in jedem Stabe ein und derselbe, so würde eine noch gröfsere Genauigkeit erreicht werden können.

II. Die gleichnamigen Pole zweier Magnete von gleicher Form und gleicher materieller Beschaffenheit stofsen sich in der Entfernung ab. Sind ihre Kräfte ungleich, so stofsen sich wohl in der Entfernung die gleichnamigen Pole ab, bei gröfserer Annäherung gelangt man jedoch zu einem Abstand derselben, wo sie sich weder anziehen noch abstofsen, und bei noch gröfserer Annäherung ziehen sich dieselben fortwährend an. Es tritt hier also eine Entfernung auf, wo sich die Magnete weder anziehen noch abstofsen. Aber die Lage dieses Punktes, welchen wir als den Indifferenzpunkt zwischen Anziehung und Abstofsung bezeichnen können, hängt nicht allein von dem Unterschied der Kräfte, sondern auch von dem Qualitäts- oder Fähigkeits-Coëfficienten der Magnete ab. Dieses erhellt aus folgenden Versuchen. Es wurde ein Magnet von 14 Loth Gewicht aus einer sehr harten und wilden Stahlart, welche nur wenig Magnetismus annimmt, verfertigt; als derselbe vollständig magnetisirt worden war, so war seine Tragkraft $3\frac{1}{2}$ Pfund. Nun wurde ihm ein anderer Magnet von derselben Form und demselben Gewicht mit einer Tragkraft von $7\frac{1}{2}$ Pfund mit den gleichnamigen Polen genähert, beide Magnete stiefsen sich sowohl in der Entfernung als bei der Berührung ab. Als nun die Tragkraft derjenigen von $7\frac{1}{2}$ Pfund bis auf 4 Pfund vermindert wurde, so stiefsen sich die Magnete in der Entfernung ab; bei grofser Annäherung zogen sich jedoch die gleichnamigen Pole an. Nun wurden ferner zwei Magnete in Hufeisenform, jeder 43 Loth schwer, verfertigt. Die Tragkraft des einen war $15\frac{3}{4}$ Pfund, die Tragkraft des andern 15 Pfund; in diesem Zustand fand bei der Berührung mit den gleichnamigen Polen eine ganz kleine Anziehung statt. Nun suchte ich die Kräfte dieser beiden Magnete in ein vollkommenes Gleichgewicht zu bringen, welches jedoch nicht so geschwind von Statten gehen wollte; als mir diefs endlich gelungen war, so stiefsen sich

die gleichnamigen Pole beider Magnete in jeder, auch in der kleinsten Entfernung ab, und der Indifferenzpunkt fiel in die Berührungsstelle zwischen beiden. Es ist wichtig, daſs die Lage des Indifferenzpunktes zwischen Anziehung und Abstoſsung nicht von den Kräften allein, sondern auch von der individuellen Beschaffenheit der magnetischen Körper abhängt, was zu Untersuchungen von groſser Bedeutung Veranlassung giebt.

III. Um zu erfahren, wie weit sich die Wirkungen der magnetischen Kraft erstrecken, um noch gemessen werden zu können, wurden in der hiesigen Katharinenkirche folgende Versuche von mir angestellt. Es wurde der Magnetstab No. 2, von 12 Zoll Länge, mit einem Spiegelhalter versehen, und in einem bedeckten Kasten, welcher mit einem Glasfenster versehen war, aufgehängt. In einer Entfernung von 45 Fuſs vom Mittelpunkt des Magnetstabes wurde ein Theodolith mit 40maliger Vergröſserung, nebst der Scala, welche in Pariser Viertelzoll getheilt war, aufgestellt. Nun wurde der Stab No. 8, von $49\frac{3}{4}$ Zoll Länge, weil es das Local nicht anders erlaubte, gegen Osten so gelegt, daſs der Nordpol des Stabes in dem Kasten auf seine Mitte gerichtet war. Nachdem die Pole des Stabes No. 8 mehremal gewechselt, die Ablenkungen rechts und links vom Nullpunkt abgelesen, ihr Werth halbirt und aus mehrern Versuchen das Mittel genommen war, erhielt ich folgende Ablenkungen, bei

30	Fuſs Entfernung	171	Secunden
40	- -	72	-
66	- -	16	-

nach diesem begab ich mich auſserhalb der Kirche, legte aber den Stab nun so, daſs sein Pol auf das Centrum des Stabes im Kasten gerichtet war, wodurch eine doppelt so starke Ablenkung als in der früheren Richtung erhalten war, die Ablenkung war

bei 100 Fuſs Entfernung 10 Secunden;

man sieht daraus, daſs die Ablenkungen den Cuben ihrer

Entfernungen proportional sind, und mit den Gaufsischen Beobachtungen vollkommen übereinstimmen.

Nürnberg, den 8. Mai 1847.

III. *Prismatische Zerlegung der Farben verschiedener Flüssigkeiten; von J. Müller.*

Eine der wichtigsten Fragen für die Theorie des Lichts ist jetzt unstreitig die Erklärung der natürlichen Farben der Körper; man müfste diese Erklärung von der Vibrationstheorie fordern, nachdem dieselbe alle Erscheinungen der Beugung, der Polarisation, doppelten Brechung u. s. w. nicht allein der Art, sondern auch der Gröfse nach, so vollständig erklärt hat. Wrede war der erste, der diese Frage einer gründlichen Untersuchung unterwarf, und in seiner trefflichen Abhandlung (Poggend. Ann. Bd. 33, S. 353) hat er versucht, die Absorption des Lichts beim Durchgang durch Brom- und Joddämpfe, so wie das Licht einiger farbigen Flammen auf das Princip der Interferenzen zurückzuführen und somit die Erscheinung zu erklären.

Wrede hat dargethan, dafs die Absorptionserscheinungen sehr wohl Interferenzerscheinungen seyn können, er hat gezeigt, dafs sie mit der Vibrationstheorie keineswegs im Widerspruch sind; damit ist aber die Sache noch nicht abgethan. Es genügt noch nicht die Absorptionserscheinungen der Art nach zu erklären, sie müssen auch der Gröfse nach erklärt seyn; alle Absorptionsfarben, namentlich auch die farbigen Flüssigkeiten und festen Körper müssen *vollständig* aus dem Interferenzprincip abgeleitet werden können.

Bevor man jedoch einen Versuch zur Erklärung dieser Farben macht, mufs man ihre Zusammensetzung genau un-

tersuchen, man mufs die Versuche über die prismatische Zerlegung dieser Farben wo möglich so einzurichten suchen, dafs man nach ihnen eine Curve construiren kann, welche diese Farben in der Weise charakterisiren, wie man diefs bei den Interferenzfarben ausgeführt hat; durch solche Curven hat man alsdann einen Anhaltspunkt zur Vergleichung der Absorptionsfarben mit den Interferenzfarben.

Die Versuche zur prismatischen Zerlegung der Absorptionsfarben habe ich auf folgende Weise angeordnet.

Auf dem Papierschirm, welcher auch zur objectiven Darstellung der Fraunhofer'schen Linien gedient hatte (Pogg. Ann., Bd. 69, S. 93) wurde ganz in der dort angegebenen Weise ein Spectrum erzeugt, und dann die zu untersuchende Flüssigkeit vor der zweiten Spalte aufgestellt, so dafs nun in Folge der Absorption ein Theil des Spectrums verschwand.

Dieser erste Versuch wurde mit einer ziemlich concentrirten Lösung angestellt, so dafs nur ein schmaler Theil des Spectrums sichtbar war; es wurde notirt innerhalb welcher Theilstriche man noch Licht beobachtete; nun wurde die Hälfte der farbigen Flüssigkeit durch Wasser ersetzt und der Versuch wiederholt; jetzt war natürlich schon ein etwas gröfserer Theil des Spectrums sichtbar. Eine dritte Beobachtung wurde gemacht, nachdem abermals die Hälfte der Flüssigkeit durch Wasser ersetzt, sie also nur noch ein Viertel ihrer ursprünglichen Concentration hatte etc.

Eine solche Versuchsreihe und wie aus derselben eine Curve construirt wurde, will ich der Deutlichkeit wegen näher auseinandersetzen.

Das ganze Spectrum ging vom Theilstrich 44 (violettem Ende) bis zum Theilstrich 70 (rothem Ende). Die drei starken dunkeln Streifen standen bei 50,3 — 58 und 60,1. Eine Lösung von Pariser Blau in Oxalsäure (blaue Tinte) gab folgende Resultate:

Concentrirte Lösung	hell zwischen	52	und	58
Auf $\frac{1}{2}$ verdünnt	- -	50	-	60
- $\frac{1}{4}$ -	- -	49	-	62
- $\frac{1}{8}$ -	- -	47	-	63

Auf $\frac{1}{16}$ verdünnt hell zwischen 46
- $\frac{1}{32}$ - - - 45,

Nach diesen Beobachtungen ist die Curve
in folgender Weise construirt.

Fig. 1 stellt ein längliches Rechteck dar
die Breite des Spectrums, und zwar in et
tem Maafsstab, darstellt; an der oberen Ho
hen von 5 zu 5 die Theilstriche bezeichnet,
Spectrum fällt, unten sind die jeder Stelle
Farben notirt [1]). Auf der oberen Linie sind fe
$a=52$ und $b=58$ notirt, zwischen welch
auffällt, wenn man die concentrirte Lösun
Blau eingeschaltet hat. Auf einer Horizont
in der halben Höhe des Rechtecks gezogen
Punkte c und d bezeichnet, zwischen welch
erscheint, wenn die auf $\frac{1}{2}$ verdünnte Lösun
ist. Auf dieselbe Weise sind auch Horizonta
$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ der Höhe des Rechtecks gezogen si
bezeichnet, zwischen denen noch Licht be
wenn die Lösung auf $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ verdünnt ist.
Punkte sind dann auf beiden Seiten die Cu
aus welchen man ersehen kann, wie mit zune
dünnung der Lösung der erleuchtete Theile
breiter wird.

Für die concentrirte Lösung des Berliner
dem ganzen Spectrum nichts mehr übrig als d
Blau von der Gränze des Indigo bis zur Grän
wird die Lösung auf $\frac{1}{2}$ verdünnt, so nimmt di
erleuchteten Raumes auf beiden Seiten zu, u
der einen Seite ungefähr bis in die Mitte des
der anderen bis in die Mitte des Grün u. s. w

Auf dieselbe Weise wurden auch mit ande
Flüssigkeiten Versuche angestellt, und nach di
construirt. Da diese Curven die Resultate d
tungen vollständig wiedergeben, so ist eine
abgelesenen Zahlen nicht mehr nöthig.

1) Durch die Buchstaben: *v*, *i*, *b*, *gr*, *g*, *o*, *r*, für violet
grün, gelb, orange, roth.

Digitized by Google

Es ist

Fig. 2 die Curve für schwefelsaures Kupferoxydammoniak
Fig. 3 - - - Indigosolution
Fig. 4 - - - Chromalaun
Fig, 5 - - - Lackmustinktur
Fig. 6 - - - für eine Mischung von doppelt chromsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak
Fig. 7 - - - eine Mischung von Saflor mit blauer Tinte
Fig. 8 - - - grüne Tinte
Fig. 9 - - - doppeltchromsaures Kali
Fig. 10 - - - Schwefelcyaneisen in Wasser gelöst
Fig. 11 - - - Schwefelcyaneisen in Aether gelöst
Fig. 12 - - - Carmin.

Es sind 1 bis 3 blaue, 4 und 5 purpurrothe, 6 bis 8 grüne, 9 eine gelbe, 10 bis 12 rothe Flüssigkeiten verschiedener Art.

Betrachten wir die einzelnen Flüssigkeiten näher.

Schwefelsaures Kupferoxydammoniak. Bei der concentrirten Lösung erscheint aufser dem eigentlichen Blau, welches nicht ganz bis zur Gränze des Grün reicht, noch Indigo und Violett fast bis ans Ende des Spectrums; es unterscheidet sich also die Farbe des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks von der des Berlinerblaus durch die bedeutende Beimischung von Indigo und Violett. Die Curve auf der rechten Seite zeigt etwas über $\frac{1}{4}$ der Höhe des Rechtecks eine eigenthümliche Krümmung, welche durch folgende Beobachtung angedeutet ist.

Als die Lösung auf $\frac{1}{4}$ ihrer ursprünglichen Concentration verdünnt war, erstreckte sich das Licht vom violetten Ende bis zum Theilstrich 68, im Orange aber erschien ein Schatten, welcher dunkler war, als das mehr nach der Rechten hin liegende Roth. Aehnliches findet sich wieder bei den Curven Fig. 6 und 12, Taf. II.

Indiglösung. Bei der concentrirtesten Lösung, mit welcher der Versuch angestellt wurde, erschien Roth zwischen $66\frac{1}{2}$ und $67\frac{3}{4}$, Blau zwischen $55\frac{1}{2}$ und $60\frac{1}{4}$, der Zwischen-

Digitized by Google

raum zwischen der ganz schmalen rothen und der etwas breiteren, aber etwas weniger hellen blauen Stelle war ganz dunkel. Mit zunehmender Verdünnung nahm das Blau an Breite, namentlich nach der violetten Seite hin, viel rascher zu als das Roth, dessen Breite mit zunehmender Verdünnung nur sehr langsam wächst. Nachdem die Verdünnung bis auf $\frac{1}{6}$ fortgesetzt war, erschienen die beiden hellen Räume nur noch durch einen Schatten im Gelb getrennt.

Die Farbe der Indigsolution unterscheidet sich also durch ihre Zusammensetzung wesentlich von der der blauen Tinte. Bei der concentrirten Lösung des Indigo geht das Blau nicht bis zur Gränze des Indigo, auf der anderen Seite aber geht der helle Raum noch in das Grün hinein; gegen die blaue Tinte fehlt also hier ein Theil des eigentlichen Blau, und erscheint durch Grün ersetzt. Aufserdem enthält die Farbe des Indigo noch Roth.

Die Curve Fig. 4, Taf. II, welche dem *Chromalaun* angehört, hat einige Aehnlichkeit mit der für Indigo. Für die concentrirteren Lösungen erscheinen ebenfalls zwei, durch einen dunklen Zwischenraum getrennte Lichtstellen; dieser dunkle Zwischenraum erscheint zuletzt noch als Schatten an der Gränze zwischen Grün und Gelb; der rothe Raum aber ist gleich viel breiter als beim Indigo, und erstreckt sich namentlich viel weiter gegen das rothe Ende des Spectrums hin.

Lackmustinktur Fig. 5 gab für die concentrirte Lösung einen schmalen rothen Streif, dessen Breite mit zunehmender Verdünnung nur sehr wenig zunahm; erst bei $\frac{1}{8}$ der ursprünglichen Concentration erschien eine schwache Erleuchtung im Blau, die dann rasch an Breite zunahm.

Die grüne Flüssigkeit, welche durch Mischung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak mit doppeltchromsaurem Kali erhalten wurde, zeigt in ihrer Curve, Fig. 6, auf der rechten Seite eine ähnliche Krümmung, wie wir sie schon Fig. 2 kennen gelernt haben, und welche offenbar dem Einflufs des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks zuzuschreiben ist.

In der concentrirten Lösung des Grün, Fig. 6, erscheint nur

Digitized by Google

nur das Grün, welches an das Blau des Spectrums gränzt, wogegen sich das Grün für die concentrirte Lösung der Flüssigkeit Fig. 7, Taf. II (Saflor mit Pariser Blau) von der Gränze des Blau bis zur Gränze des Gelb erstreckt.

Die grüne Tinte, Fig. 8, nimmt unter den grünen Flüssigkeiten eine ähnliche Stellung ein, wie die Indigsolution unter den blauen; die concentrirte Lösung zeigt Roth und Grün nahe an der Gränze des Blau.

Sehr auffallend sind die Erscheinungen, welche beim doppeltchromsauren Kali beobachtet wurden. Eine möglichst concentrirte Lösung war noch sehr hell, so dafs ich keine bedeutende Absorption erwartete; dessen ungeachtet war bei der prismatischen Zerlegung von Grün bis ans violette Ende des Spectrums alles Licht *vollständig* verschwunden. Es erschien nur noch gelb, orange und roth erleuchtet, aber so hell, als ob gar keine Flüssigkeit eingeschaltet worden wäre; bei zunehmender Verdünnung nahm die Breite des erleuchteten Theils nur *sehr* unbedeutend zu. Bei der concentrirten Lösung war Licht von 63 bis 69; auf $\frac{1}{16}$ verdünnt von 61 bis 70; erst bei einer Verdünnung auf $\frac{1}{32}$ erschien ein schwacher Schimmer; selbst bei einer Verdünnung bis auf $\frac{1}{256}$ war das violette Ende des Spectrums noch ausgelöscht.

Die Curven für die drei rothen Flüssigkeiten bedürfen wohl keiner Erläuterung mehr, sie sind durch das Bisherige hinlänglich verständlich. Auffallend ist es, dafs die ätherische Lösung des Schwefelcyaneisens eine andere Curve liefert als die wäfsrige Lösung.

In Beziehung auf die Substanz der untersuchten Flüssigkeiten habe ich noch Folgendes zu bemerken.

Die blaue Tinte No. 1 war eine Auflösung von Cyaneisen (Pariserblau) in Oxalsäure.

Die grüne Tinte No. 8 ist ein Chromoxydsalz, dessen nähere Zusammensetzung ich aber nicht angeben kann.

No. 12 ist eine ammoniakalische Lösung von Carmin.

Um bei der Mischung von doppeltchromsaurem Kali mit

Digitized by

schwefelsaurem Kupferoxydammoniak einen Niederschlag zu verhindern, mufs etwas Ammoniak zugesetzt werden.

Ich beabsichtige diese Versuche auch noch mit anderen farbigen Körpern fortzusetzen.

Eine nähere Vergleichung dieser Absorptionserscheinungen mit den Interferenzfarben, so wie die nähere Untersuchung der Frage, ob und wie sich wohl die natürlichen Farben auf das Princip der Interferenzen zurückführen lassen, behalte ich mir vor.

Freiburg, im April 1847.

IV. *Erläuterungen über die Natur der Lichtflamme; vom Dr. G. H. Otto Volger.*

Privatdocent zu Göttingen.

Die Kenntnifs der Flamme, des Products und zugleich der Werkstätte höchst bedeutender chemischer Processe ist für den Chemiker von nicht geringem Interesse, ganz besonders wichtig aber für den Mineralogen und rationellen Probirkünstler, dem die Flamme des Lichts durch die Anwendung des Löthrohrs so vortheilhafte Dienste leistet. Als Mineraloge häufig mit der »feurigen« Analyse unorganischer Naturkörper beschäftigt, habe ich auf die Beschaffenheit der Flamme viele Aufmerksamkeit verwandt, und da ich in Büchern, welche speciell von diesem Gegenstande handeln, theils nur Andeutungen, theils nur mangelhafte und selbst irrige Angaben darüber fand, so habe ich es für nützlich gehalten die Natur der Lichtflamme etwas genauer zu erläutern. Ich gebe der Kürze wegen hier meine Untersuchungen und Beobachtungen im Zusammenhange, ohne den Vortrag derselben durch Kritiken fremder Ansichten zu unterbrechen, verweise indessen zur Vergleichung auf folgende Bücher, in welchen bereits auf die berühmten Untersuchungen der Lichtflamme von Humphrey Davy Rücksicht genommen ist.

Digitized by Google

J. Jac. Berzelius: Die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie. Dritte Auflage. Nürnberg 1837. Seite 25, 26, 27, und Taf. II, Fig. 16, 17.

C. F. Plattner: Die Probirkunst mit dem Löthrohre etc. Leipzig 1835. Seite 6, 7, 8, 9, und Taf. I, Fig. 4, 10.

F. Knapp: Lehrbuch der chemischen Technologie. Braunschweig 1844. Seite 110 mit Fig. 18. *b*.

Am Schlusse werde ich kurz bemerken, worin die in diesen Büchern enthaltenen Erläuterungen von meinen Beobachtungen abweichen.

Das Brennen der Lichtflamme ist eine unter Einwirkung der Wärme vorgehende Oxydation der Zersetzungsproducte des Lichtmaterials, in welche letzteres durch Erhitzung zerlegt wird. Als Lichtmaterial benutzen wir hauptsächlich verschiedene Fettarten, theils flüssige, theils starre. Um ein Licht anzuzünden (abgesehen von der Brennbarkeit des Dochtes) müssen wir die im Dochte befindlichen Fetttheile so stark erhitzen, dafs dieselben zerlegt und die Zersetzungsproducte in den Stand gesetzt werden, sich mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft zu verbinden, d. h. zu verbrennen. Flüssige Fette, Oele, steigen in den Lampen durch die Capillarität der Dochtfädchen von selber in die Höhe; zur Entzündung eines Kerzenlichts dagegen bedarf es einer Schmelzung des den Docht an der Spitze umgebenden starren Fettes, damit dieses die Fähigkeit der Capillarität zu folgen, wie ein flüssiges Fett, bekommt; man pflegt deshalb eine neue Kerze, nachdem man den hervorragenden Zopf des Dochtes angezündet hat, eine Weile geneigt zu halten, damit die Flamme das Köpfchen der Kerze bedecke und schmelze, und der Docht erst einmal befeuchtet werde. Sobald dann die Verbrennung des Fettes selbst wirklich begonnen hat, besitzt die nun entstandene Flamme Wärme genug, um durch das Ausstrahlen derselben die Fettmasse rings um die Basis des Dochtes zu schmelzen. Der von der Flamme entferntere Rand der Kerze geräth dabei später, als die inneren Theile, in den Radius der zur Schmelzung nöthigen Wärme, und bildet daher etwas hervorragend ein kleines Becken rings um den Docht, welches mit

Digitized by Google

flüssigem Fette geschmolzen ist. Letztere Oele gleich, stets von selber in den Haarrö tes empor und unterhält die Flamme, so und Kerze unausgesetzt fortbrennen, bis ent stoff des umgebenden Raumes verbraucht Fettmasse verzehrt ist.

Die Zerlegung der im Dochte befind geht in der Lichtflamme ganz in derselben wie bei der sogenannten trocknen Destilla

Die gewöhnlichen Fette (Talg, Baumö wir uns zur Beleuchtung bedienen, besteh den proportionirten Verbindungen von S Elain und Olein — Verbindungen von verschi punkte, die daher bei gewöhnlicher Tempe schiedenen Aggregatzustand, verschiedene sitzen. Jeder der genannten Stoffe, Stearin, und Olein, besteht aus *Glycerin*, welches a den ist mit einer *fetten Säure*, im Stearin r im Margarin mit Margarinsäure, im Elain im Olein mit Oleinsäure.

Diese sämmtlichen Stoffe bestehen aus Ko serstoff und Sauerstoff, in der Weise, daß cerin (wasserfrei) als ein Kohlenwasserstoff kann $= C^3 H^2 O$, die fetten Säuren aber als stoffsäuren, nämlich:

die Stearinsäure (wasserfrei) $= C^{68}$

die Margarinsäure (desgl.) $= C^{34}$

die Elainsäure (desgl.) $= C^{44}$

die Oleinsäure, bis jetzt noch nicht genau b Elainsäure jedenfalls sehr ähnlich. Alle die halten aber in ihren Verbindungen mit Gl stimmtes Quantum Wasser, die Stearinsäure garinsäure $\dot{H}$, die Elainsäure $\dot{H}$, die Oleinsäu

Erhitzt man Stearin, Margarin, Elain und der für sich, oder ihre Verbindungen, die Fette, so trennen sich die Säuren vom Glyc

Digitized by Google

teres wird zerstört, in verschiedene flüchtige Stoffe zerlegt, mit denen Wasserdämpfe entweichen. Die fetten Säuren dagegen sind bei einem Wärmegrade, welcher das Glycerin bereits zerstört, noch beständig, und lassen sich unzerstört in einem Destillationsapparate überdestilliren. Allein bei einem höheren Wärmegrade werden sie ebenfalls zerlegt, und zwar folgendermafsen.

Die Stearinsäure zunächst (schon bei der Destillation) in Margarinsäure, Margaron und Wasser:

3 Margarinsäure	$=\dot{H}^3+C^{102}H^{102}O^9$
1 Margaron	$= C^{34}H^{34}O$
1 Wasser	$=\dot{H}$
	$\dot{H}^4+C^{136}H^{136}O^{10}=2[\dot{H}^2+C^{68}H^{68}O^5]$ Stearins.

Die Margarinsäure aber wird weiter zerlegt in Margaron, Kohlensäure, Wasser, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff:

1 Margaron	$=C^{34}H^{34}O$
2 Kohlensäure	$=C^2 \quad O^4$
1 Wasser	$= H \; O$
1 Kohlenwasserstoff	$=C^{32}H^{32}$
1 Wasserstoff	$= H$
	$C^{68}H^{68}O^6=2[C^{34}H^{34}O^3]$ Margarinsäure (wasserfrei).

Das Margaron endlich zerfällt in Kohle, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff, letzterer wahrscheinlich mit der Kohle zu Grubengas (CH^2) verbunden:

1 Kohle	$=C$	? Grubengas CH^2
2 Wasserstoff	$= H^2$	
2 Kohlenwasserstoff; ölartig ($C^{33}H^{33}$)	$=C^{66}H^{66}$	
1 Kohlensäure	$=C \quad O^2$	
	$C^{68}H^{68}O^2=2[C^{34}H^{34}O]$ Margaron.	

Die Elainsäure (und wahrscheinlich eben so die Oleinsäure) zerfällt in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Fettsäure (*κατ' ἐξοχην*) und Kohle:

1 Kohlensäure	$= C \quad O^2$
2 Kohlenwasserstoff	$= C^{64}H^{64}$
2 Fettsäure	$=\dot{H}^2+C^{20}H^{16}O^6$
3 Kohle	$= C^3$
	$\dot{H}^2+C^{88}H^{80}O^8=2[\dot{H}+C^{44}H^{40}O^4]$ Elainsäure (wasserhaltig).

Digitized by

Auf solche Weise zerfallen also alle Fette, welche wir zum Brennen behufs der Beleuchtung zu benutzen pflegen, in geringerer Hitze in die Zersetzungsproducte des *Glycerins*, nämlich (mittelbar) in Kohlenoxydgas, Kohle und Wasserstoffgas:

1 Kohlenoxydgas	$= C$	O
2 Kohle	$= C^2$	
2 Wasserstoffgas	$=$	H^2
	$C^3 H^2 O$ = Glycerin,	

und die unzerstört destillirbaren *fetten Säuren*, und letztere bei höheren Hitzegraden endlich in Wassergas, Wasserstoffgas, Kohle, Kohlensäure, Fettsäure und verschiedene Kohlenwasserstoffgase, welche letztere jedoch sämmtlich die procentische Zusammensetzung des ölbildenden Kohlenwasserstoffs, oder Leuchtgases, besitzen. Die Fettsäure ist sehr beständig, und bei großer Hitze destillirbar und sublimirbar, ohne zerstört zu werden.

Nähern wir nun den mit brennbarem Fette gefüllten Dochte einer Kerze oder Lampe eine genügend heiße Flamme, so muß alsbald das Fett durch die Wärme der Zersetzung unterworfen werden. Es beginnt die Zerstörung des *Glycerins*, und giebt sich, ehe noch der Docht sich entzündet hat, wenn man die Zündflamme wieder entfernt, durch den brenzlichen Geruch seiner nächsten Zersetzungsproducte zu erkennen, welche als Dämpfe aufsteigen. Läßt man aber die Zündflamme lange und stark genug einwirken, so wird das Glycerin in Kohlenoxydgas und Leuchtgas, und letzteres wiederum in Kohlenstoff und Wasserstoffgas zerlegt, welche, indem sie aus dem Dochte aufsteigen, sogleich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine Verbrennung eingehen. Es entsteht also eine Flamme verbrennenden Kohlenoxydgases, Wasserstoffgases und Kohlenstoffs, welche mit schwachem röthlichvioletten Scheine den Raum erfüllt, innerhalb dessen jene Gase mit der Luft in Berührung treten. Die Gase selbst bilden ein plattrundes »*Kügelchen*«, dessen dunkler Inhalt durch die umgebende Flamme mit prachtvoll lasurblauer Farbe hindurchscheint; gewöhnlich be-

Digitized by Google

merkt man nur diefs blaue Kügelchen allein, welches auf der Spitze des Dochtes wie ein Knäulchen zu schweben pflegt; bei genauerer Betrachtung und günstigem Hintergrunde sieht man den röthlichvioletten Flammenschein aber allemal. Diesen röthlichvioletten Flammenschein nenne ich den »*Schleier*« der Lichtflamme; er ist deutlich abgebildet in Fig. 1, Taf. III. Die ganze in dieser Figur dargestellte Erscheinung nenne ich die »*Flammenknospe.*«

Ich habe erwähnt, dafs das Gaskügelchen eine plattrunde Gestalt habe. Dieser Umstand rührt daher, dafs das Wasserstoffgas, als das leichtere, den oberen Theil des Gaskügelchens einnimmt und dort rasch verbrennt, während beide anderen Gase, Kohlenoxydgas und Kohlengas, mehr seitwärts abströmen und verbrennen. Diese platte Form hat die Flammenknospe aber nur im ersten Anfange, gleich darauf beginnt die Flamme zu schwellen.

Die grofse Hitze nämlich, welche durch die Verbrennung des Wasserstoffgases innerhalb des Gaskügelchens, so wie in dem von ihm umhüllten Theile des Dochtes, hervorgebracht wird, bewirkt nun eine Sublimation und Zersetzung der *fetten Säuren*, so dafs also das besprochene Gaskügelchen mit seiner heifsen Hülle brennenden Wasserstoffgases gleichsam die geheizte Retorte bildet, in welcher die trockne Destillation der fetten Säuren vor sich geht. Sobald die Zersetzungsproducte der letzteren, welche, wie oben erwähnt, bei weitem der Hauptmasse nach aus den dem Leuchtgase procentisch gleichen Kohlenwasserstoffgasen bestehen, in ihrem Bestreben aufwärts zu steigen sich der äufseren Gränze des blauen Kügelchens, und somit der heifsen Sphäre des verbrennenden Wasserstoffgases nähern, geschieht die Zerlegung der Kohlenwasserstoffgase in Kohlengas und Wasserstoffgas. Letzteres eilt augenblicklich zur Verbrennung, während die schwereren Kohlenstofftheilchen nur durch die Hitze und den Strom des Wasserstoffgases mit in die Höhe gerissen werden und erst in der äufseren Umgränzung der Wasserstoffflamme verbrennen. Während dieselben den Weg durch die Wasserstoffflamme

machen, erglühen sie mit blendend weißem
durch die röthlichviolette Wasserstoffflam
geschwächt, theils gelblich und röthlich
Dieser ganze Proceß bildet das zweite Stad
— es beginnt die »Knospe« zu schwelle
erscheint auf dem Gipfel derselben, wo d
flamme rasch emporwächst, ein glänzend leu
der schnell das blaue Kügelchen nach ob
Das Kügelchen nenne ich nun die »*Hülle*«
als solche zeigt es sich bei der aufblühe
Fig. 2, Taf. III. Das leuchtende Flämmchen,
»Hülle« hervorbricht, besteht, wie in dieser
lich bezeichnet ist, eigentlich aus einer leu
bung und einem dunkeln Kerne, welcher ebe
gestellt ist, obgleich er in der Flamme äuße
sondern dunkel erscheint. Dieser dunkle »K
den Zersetzungsproducten der fetten Säur
in der »Hülle«, wie in einer Retorte, einge
den und nach oben sich verflüchtigen. D
dieses Gaskernes bestehen aus dem fortwäh
nahe Hitze des »Schleiers« getrennten Kohl
Wasserstoffgase, und seine leuchtende Um
Wasserstoffflamme (an der Spitze) und er
stoffgas (an den Seiten, wo das Wassersto
der »Hülle«, nicht verbrennen kann), wor
stoff glüht und dadurch das Leuchten bewi
beim Leuchtgase geschieht. Durch das hell
ser Umgebung des inneren Gaskerns an der
selbe die dunkle (blaue) »Hülle« durchbroc
in Folge der Blendung die Wasserstoffflamme
im ersten Momente an dieser Spitze zu schwi
sie in Wahrheit, wie das helle Glühen ei
Stelle gehaltenen Platindrahts zeigt, empor

Im dritten Stadium zeigt sich nun die
Fig. 3, Taf. III. — Die »*Hülle*« mit dem »*Sch*
geöffnet, wie der Kelch einer Blume, und
ßere Flamme«, aus welcher die »innere Fla

verschiedenen Theilen als ein stumpfer Kegel hervorgebrochen ist. Die verschiedenen Theile dieser letzteren zeigen sich hier bereits deutlich. Die ganze Flamme hat einen Theil des Dochtes erfafst und ist durch die damit verbundene stärkere Destillation und Zersetzung gewachsen. Zunächst um den Docht befindet sich der dunkle »Gaskern«; dieser ist aber hier nicht mehr kugelförmig, sondern kegelförmig, eine Gestalt, welche dadurch hervorgebracht wird, dafs die Gase, im Begriffe nach oben sich zu verflüchtigen, mehr und mehr mit der Luft in Berührung kommen, und somit durch Verbrennung vermindert werden. Der dunkle »Kern« besteht in seinem innersten und bedeutendsten Theile aus den unmittelbaren Zersetzungsproducten der Fettsäure. Saugt man dieselben durch eine Hebervorrichtung in eine mit Wasser gefüllte Flasche, so erhält man einen grauen Qualm verschiedener Gasarten, aus denen sich, besonders bei Stearinkerzen, nie aber bei Oelflammen, trockne, weifse Margarinsäure absetzt, und aus Oelflammen sich Fettsäure ($\dot{H}+C^{10}H^{8}O^{3}$) im Wasser auflöst und freier Kohlenstoff als Rufs absetzt. — Dieser »*innerste Gaskegel*« des »Flammenkerns« ist umhüllt von einem ebenfalls zum dunkeln Kerne gehörenden Hohlkegel der bereits in Kohlenstoff und Wasserstoffgas geschiedenen Zersetzungproducte; die Hitze in diesem Theile, den ich die »*innere Mütze*« nenne, ist sehr bedeutend, und der Kohlenstoff glüht darin schwach, so dafs ein röthlich dunkler Schein diese »Mütze« des »innersten Kegels« bezeichnet. Legt man in einem Kerzenlichte einen Platindraht durch den innersten Kegel, so setzt sich freier Kohlenstoff als Rufskohle an die beiden Stellen des Drahtes, welche die »Mütze« schneiden, und eben so, wenn man den Draht etwas höher hält, an die Stelle, welche sich innerhalb der Spitze der Mütze befindet — im innersten Kegel dagegen giebt es noch keinen Rufs.

Diese »innere Mütze« ist nicht zu verwechseln mit der bei weitem gröfseren und ausgezeichneteren »äufseren Mütze«, innerhalb welcher der Draht ebenfalls berufst wird, in dem

Digitized by Google

Haupttheile an einer breiten Stelle und tiefer an zwei Stellen. Nur bei genauen Versuchen kann man die Berufsung in der inneren Mütze nachweisen. — Die »äufsere Mütze« nun besteht aus den in der inneren Mütze von einander befreiten Gasen, welche hier aber mit dem Sauerstoff der Luft verbrennen. Es ist eine grofse Wasserstoffgasflamme, in welcher die Kohlentheilchen blendend weifs erglühen und sodann verbrennen. Sie verbrennen besonders im mittleren Theile der Flamme; der untere Rand dieser Mütze, welcher auf dem Bilde in zwei Spitzen erscheint, ist noch nicht brennendes, sondern nur stark glühendes Gas, indem von diesem Theile der Zutritt der Luft durch die »Hülle« abgeschlossen ist, und daher glühen hier die Kohlentheilchen auch noch nicht so hell. In der Spitze der »äufseren Mütze« dagegen und überhaupt in den äufsersten Theilen derselben verbrennt der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zugleich, und leuchtet daher nicht mehr, so dafs hier die Mütze eine röthlichviolette Umgebung besitzt, welche dem Schleier völlig gleicht, auch eben so wie dieser keinen Rufs giebt, aber eine sehr heftige Gluht entwickelt.

In Fig. 4, Taf. III, ist die Flamme in ihrer höchsten Entwicklung dargestellt; es zeigen sich darin deutlich alle Theile, wie in der Skizze, Fig. 8:

A ist die *Hülle*,	*B* der *Schleier*,
C der *innerste Kegel*,	*D* die *innere Mütze*,
E die *äufsere Mütze*	*F* die *Umgebung* von *E*.

Der Schleier und die ihm ganz ähnliche Umgebung der leuchtenden Mütze pflegen sich bei einer lebhaften Flamme zu vereinigen, besonders bei breiten Lampenflammen, wie in Fig. 5.

Dafs im Schleier der Kohlenstoff nicht leuchtet, hat seinen Grund darin, dafs dort derselbe nicht glüht, sondern brennt, wie in der Umgebung der Lichtmütze.

Berzelius hat die blaue *Hülle* zwar bemerkt, verwechselt dieselbe aber mit dem *innersten Gaskegel*, und erklärt dieselbe gar nicht. Er erwähnt nur der *Hülse*, des *inneren Kegels*, der *leuchtenden Mütze* und der *Umgebung* der-

selben, sagt aber, dafs die Verbrennung der »Gasarten« erst in dieser Umgebung geschehe, was doch nicht der Fall ist, da eben das Brennen des Wasserstoffgases in der leuchtenden Mütze selbst das Leuchten des Kohlenstoffs bewirkt. Ferner trennt er die schwach leuchtende *Umgebung* der *leuchtenden Mütze* nicht von dem eigentlichen *Schleier*. Und endlich sagt er, dafs derselbe Theil, welcher bei der ruhigen Flamme die »Hülse« bilde, durch das Hineinblasen mit dem Löthrohre den sich dann zeigenden blauen Kegel bilde, welcher letztere aber eben der *innerste Gaskegel* ist. In Folge dieser Verwechslung bedarf auch die Erklärung, welche Berzelius, S. 26, von der Wirkungsweise der Löthrohrflamme giebt, nebst den beigegebenen Flammenbildern einer Modification, welche wir bescheidentlich dem nachsichtigen Urtheile des grofsen Chemikers unterstellen wollen.

Plattner deutet die »Hülle« schon richtiger; den Schleier übersieht er ganz und verwechselt ihn wohl auch mit der *Umgebung* der *leuchtenden Mütze*. Er erwähnt ferner des *innersten Gaskegels*, der *Lichtmütze* und deren *Umgebung*. Die chemische Natur der *Hülle* verkennt er ganz, indem er sich auf die unrichtigen Angaben in Berzelius Lehrbuch der Chemie (Auflage 3, Bd. I, S. 345) bezieht. Er irrt auch mit Berzelius über die Wirkung der Löthrohrflamme, und insbesondere über die Reductionsflamme und Oxydationsflamme. Auch ist seine Abbildung der Flamme sehr mangelhaft.

Knapp erwähnt nur drei Flammentheile, den *innersten Gaskegel*, die *leuchtende Mütze*, deren Natur er sehr richtig erklärt, und die *Umgebung* derselben, die er jedoch irrig nur für die Verbrennung der Kohle hält.

Dafs das Leuchten der Kohle die Ursache des Lichts in der Flamme sey, kann man durch das Experiment zeigen, indem man einen Draht in die *leuchtende Mütze* hält, woran sich die Kohle dann abkühlt; es befindet sich dann über dem Drahte in der aufströmenden Lichtmasse ein dunkler, der leuchtenden Kohle entbehrender Schweif.

Beim Gebrauche des Löthrohrs kommt es uns theils auf

Digitized by

die Entwicklung hoher Temperatur, theils auf die Bew
kung einer Oxydation oder auf Bewirkung einer Reduct
an. — Eine hohe Temperatur bewirken wir dadurch, d
wir Luft in die Flamme hineinblasen, so dafs also nun
der seitwärts gerichteten Flamme die Verbrennung nic
mehr blofs von aufsen herein, sondern zugleich von inn
heraus geschieht. Der heifseste Punkt ist allemal in d
Verbrennung des Wasserstoffgases, dessen Hitze hier noc
vermehrt wird durch Verbrennung des Kohlenstoffs, welch
durch den raschen Luftzudrang von innen so rasch bewirk
wird, dafs die Spitze des seitwärts geblasenen Flammenke
gels nicht mehr zum Leuchten kommt, und bei grofser Oeff-
nung des Löthrohrs selbst die Lichtstreifen verschwinden,
welche bei Fig. 6 und 7, Taf. III, noch sichtbar sind. Je
mehr die Lichtstreifen verschwinden, desto stärker wird die
röthlichviolette Umgebung, und eben so ist sie desto hei-
fser — es sey denn, dafs die Löthrohröffnung zu grofs sey
und der überschüssige Luftstrom die Hitze vermindere. In
dieser röthlichvioletten Flamme liegt also die höchste Schmelz-
hitze. Die *Hülse* und der *Schleier* bleiben beim Gebrau-
che des Löthrohrs ganz ungestört (Fig. 6 und 7), nur dafs
der Schleier durchbrochen wird.

Eine Oxydationsflamme bemerkt man entweder, indem man die Probe (das zu oxydirende) in einiger Entfernung vor der röthlichvioletten Flamme glüht, oder besser, wenn ein höherer Hitzegrad nöthig ist, indem man eine weitere Löthrohrspitze benutzt und etwas überschüssigen Sauerstoff in die Flamme strömen läfst, so dafs in der röthlichvioletten Flamme selbst die Oxydation geschehen kann.

Eine Reductionsflamme bringt man hervor, indem man sich eines engeren Löthrohrs bedient, und nun die Probe mit der heftig brennenden, aber durchaus keinen überschüssigen Sauerstoff enthaltenden, röthlichvioletten Flamme ganz umhüllt, so dafs der Kohlenstoff noch genöthigt ist, der Probe Sauerstoff zu seiner Verbrennung zu entziehen, wobei die als Unterlage benutzte Kohle besonders mitwirkt.

Bei jedem Gebrauche des Löthrohrs taucht man die Spitze

Digitized by Google

desselben gerade in die *innere dunkelröthliche Mütze* des Gaskegels, so dafs man diesen ganz herausbläst; denn der beim Blasen erscheinende blaue Strahl ist keineswegs, wie Berzelius sagt, die nach innen gewendete äufsere Hülle, sondern der *innere Gaskegel*, wie die Abbildungen, Fig. 6 und 7, Taf. III, deutlich zeigen werden. Bei einer Kerzenflamme blase man gegen die Spitze des Kegels, da bei dieser derselbe sich höher erhebt, und näher am Dochte die Zersetzungsproducte der fetten Säuren noch nicht stark genug erhitzt, und zur völligen Zersetzung in Kohlenstoff und Wasserstoff vorbereitet sind, sondern leicht mit auf die Probe geblasen werden und diese mit öligen Kohlenwasserstoffarten beschlagen. Bei einer Lampenflamme dagegen, welche von beiden breiten Seiten sehr zusammengedrückt ist, befindet sich der dunkle innerste Gaskegel der Gluht des Schleiers so nahe, dafs hier die endliche Zersetzung weit rascher vor sich geht, weshalb der innerste Kegel hier nur sehr kurz, die innere Mütze der getrennten Gase dagegen ziemlich breit erscheint.

Die Producte einer vollkommen gut brennenden Flamme sind nun endlich etwas *Wassergas*, welches noch *unmittelbar* aus den *fetten Säuren* herstammt, viel *Wassergas* durch Verbrennung des *Wasserstoffs* gebildet, und viel *Kohlensäure*, von welcher ein kleiner Theil durch Verbrennung des *Kohlenoxydgases* im *Schleier*, bei weitem der gröfste Theil dagegen durch Verbrennung des *Kohlenstoffs* im *Schleier* und hauptsächlich in der wenig leuchtenden *Umbung* der Lichtmütze entsteht. Bei den Elainsäure enthaltenden Fetten wird auch noch Fettsäure $(\dot{H}+C^{10}H^{8}O^{3})$ sublimirt, welche man an einer berufsten Metallplatte oder Scherbe über der Flamme auffangen kann.

Wird dem Dochte, so weit derselbe sich innerhalb der Destillationshitze befindet, zu viel Fett zur Zersetzung zugeführt, so dafs der innere Gaskegel sich zu stark ausdehnt, so hört die richtige Verbrennung auf, indem ein Theil der Gase durch die leuchtende Mütze als dunkler Strom hindurchgeht, und hier zwar endlich ebenfalls völlig zersetzt

Digitized by

wird, aber nicht völlig verbrennt. Denn der übermä entwickelte Wasserstoff läfst die Kohle nicht genügend : Verbrennung kommen, und dieselbe erreicht den kühler Raum bevor sie verbrannt ist, und erscheint als Rufs oc Schwalch über der Flamme. Es wird diefs besonders d durch begünstigt, dafs die Zersetzung des Kohlenwasse stoffgases innerhalb der Lichtmütze mit grofser Heftigke geschieht, und durch die damit verbundene Ausdehnung de sich trennenden Gase den Strom des brennenden Wasser stoffs auseinandertreibt, wodurch über der Spitze der Flamm ein kühlerer Raum entsteht. Man kann dasselbe bewirken wenn man ein Licht rasch seitwärts oder aufwärts bewegt, wodurch ebenfalls der Kohlenstoff unverbrannt aus der heifsen Flamme heraustritt, und ferner geschieht dieselbe Rufsentwicklung, wenn man mit einem zu weiten Löthrohre in die leuchtende Mütze hineinbläst und dort durch Abkühlung die richtige Verbrennung stört.

Gelangt der Docht seitwärts oder nach oben in die Sphäre der Verbrennung, also bis in den Schleier oder bis in die Lichtmütze, so beginnt derselbe, als Kohle, zu erglühen und zu verbrennen. Da er aber kühler ist als die leuchtende Mütze und der Schleier, so sublimirt sich leicht der Kohlenstoff an ihm, wie an einem in die Flamme getauchten Drahte, und bildet einen schwarzen Schild, Dieb oder Schnuppe genannt, welcher die Flamme verdunkelt.

Diese genaue Kenntnifs der Lichtflamme und der in derselben vorgehenden Processe scheint mir zu einer rationellen Anwendung des Löthrohrs nothwendig. Sollte diese meine anspruchslose Arbeit zur Vervollständigung und Berichtigung meiner Beobachtungen anderen, mit solchen Untersuchungen vertrauteren Männern Veranlassung geben, so würde meine Arbeit dadurch in meinen Augen einigen Werth erhalten.

Digitized by Google

V. *Vergleichende Uebersicht der natürlichen Silicate nach den Sauerstoffverhältnissen ihrer Bestandtheile; von C. Rammelsberg.*

Gewiſs ist schon häufig von den Mineralogen und Chemikern das Bedürfniſs empfunden worden, die überaus zahlreiche Classe der Silicate nach ihrer chemischen Zusammensetzung so geordnet zu sehen, daſs dabei das rein Factische, nämlich das Verhältniſs von Säure und Basis (und Wasser) die Anordnung bedinge. Dieses Verhältniſs wird aber durch die relativen Sauerstoffmengen der Bestandtheile ausgedrückt, welche ja bei den Silicaten gleich wie bei allen Sauerstoffsalzen in einer einfachen Beziehung zu einander stehen. Existirt einmal eine solche Uebersicht, wie sie im Nachfolgenden mitgetheilt wird, so ist es auch leicht, jede neue Analyse, mag sie nun ein schon bekanntes oder ein neu aufgefundenes Silicat betreffen, mit den vorhandenen zu vergleichen, und somit zu erfahren, ob die untersuchte Substanz wirklich eine neue sey. Der im Früheren mitgetheilte Entwurf eines rein chemischen Mineralsystems [1]) ist für diesen Zweck weniger geeignet, weil dort die Zusammensetzung der Silicate durch rationelle Formeln ausgedrückt ist, die, wie nothwendig sie auch für unsere Vorstellungen über die Constitution der einzelnen Verbindungen seyn mögen, doch immer nur hypothetisch sind, und jedesmal ein Zusammenrechnen der Sauerstoffmultiplen erfordert. Ferner stehen dort die Silicate streng nach den Basen geordnet, so daſs dasselbe Sauerstoffverhältniſs, wenn isomorphe Bestandtheile gleich krystallisirende Verbindungen erzeugen, an mehreren Stellen aufgesucht werden müſste.

Im Nachfolgenden sind die Silicate unter drei Hauptabtheilungen gebracht, nämlich je nachdem sie Oxyde von der Form $\dot{R}$ oder $\dddot{R}$ oder gleichzeitig beide als Basen enthalten. Jede dieser Abtheilungen zerfällt in die der wasser-

1) Diese Annalen, Bd. 71, S. 477.

Digitized by

freien und wasserhaltigen Verbindungen. Indem wir di Verbindungen aller Basen von analoger Zusammensetzun unter eine Abtheilung brachten, wollen wir natürlich nich behaupten, dafs sie sammt und sonders isomorph sind, was nur von einem Theil derselben mit Sicherheit bekannt, von einem anderen wahrscheinlich ist. Jedenfalls hat eine solche Anordnung den Vortheil, dafs wirkliche Isomorphien dadurch leicht aufgefunden werden können, im Fall die betreffenden Körper krystallisirt vorkommen. Ueberhaupt möchten die Bemerkungen am Schlufs unserer Uebersicht den Beweis liefern, dafs dieselbe zu manchen interessanten Vergleichen und Fragen führt, die allerdings zum Theil von der Zukunft ihre Lösung erwarten.

Oefters sind für dieselbe Substanz mehrere Sauerstoffmultiplen angeführt, aus Analysen abgeleitet, deren Differenz entweder in Mängeln der Analyse selbst, oder in unvollkommener Reinheit des Materials, oder endlich darin seinen Grund hat, dafs verschiedene Substanzen unter gleichem Namen untersucht wurden. Hier ist eine Kritik natürlich sehr schwer, oft unmöglich, da leider noch immer Mineralanalysen ohne Hinzufügung einer anderweitigen Charakteristik des Stoffes publicirt werden, wie die Beispiele von Andalusit, Fibrolith, Bucholzit, Sillimanit, Phillipsit, Gismondin etc. beweisen.

Alle Silicate, welche dieserhalb an getrennten Stellen mehrfach angeführt werden mufsten, sind mit einem * bezeichnet.

Die Einheit des Sauerstoffverhältnisses ist die Basis $\dot{R}$ in den Abtheilungen I und III, und $\dddot{R}$ in der Abtheilung II.

Die beigefügten empirischen Formeln geben weiter nichts als die Natur der Basen und das atomistische Verhältnifs zwischen den Bestandtheilen an.

Digitized by Google

I. Silicate von Basen $\dot{R}$.

A. Wasserfreie.

	$\dot{R}$. $\dddot{Si}$.	
Phenakit	1 : 1	$\dot{Be}^3 \dddot{Si}$
Tephroit		$\dot{Mn}^3 \dddot{Si}$
Eisensilicat		$\dot{Fe}^3 \dddot{Si}$ (Frischschlacke)
Knebelit		$(\dot{Mn}, \dot{Fe})^3 \dddot{Si}$
Olivin }		
Hyalosiderit }		$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^3 \dddot{Si}$
Batrachit		$(\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})^3 \dddot{Si}$
Gadolinit		$(\dot{Ce}, \dot{Fe}, \dot{Y})^3 \dddot{Si}$?
Williamit		$\dot{Zn}^3 \dddot{Si}$
Troostit	1 : $\frac{5}{4}$	$(\dot{Mn}, \dot{Fe})^{12} \dddot{Si}^5$
Wollastonit	1 : 2	$\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2$
Augit * (Diallag, Broncit, Hypersthen)		$\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$ und $\dot{R}^3 (\dddot{Al}, \dddot{Si})^2$
Mangankiesel		$\dot{Mn}^3 \dddot{Si}^2$ u. $(\dot{Mn}, \dot{Fe})^3 \dddot{Si}^2$
Nephrit *	1 : $\frac{9}{4}$	$(\dot{Ca}, \dot{Mg})^4 \dddot{Si}^3$, Damour, Schaffhäutl.
Hornblende *		$\dot{R}^4 \dddot{Si}^3$ und $\dot{R}^4 (\dddot{Al}, \dddot{Si})^3$
Arfvedsonit		$(\dot{Fe}, \dot{Na})^4) \dddot{Si}^3$
Aegirin		$(\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{K}, \dot{Na})^4 \dddot{Si}^3$
Hornblende *	1 : $\frac{7}{3}$	$\dot{R}^9 \dddot{Si}^7$?
Babingtonit	1 : $\frac{5}{2}$	$(\dot{Ca}, \dot{Fe})^6 \dddot{Si}^5$
Talk		$\dot{Mg}^6 \dddot{Si}^5$
Speckstein	1 : $\frac{8}{3}$	$\dot{Mg}^9 \dddot{Si}^8$
Kalktrisilicat	1 : 3	$\dot{Ca} \dddot{Si}$
Jeffersonit *		$(\dot{Ca}, \dot{Mn}, \dot{Fe}) \dddot{Si}$, Keating ?

Digitized by Google

B. Wasserhaltige

	$\dot{R}$. $\dddot{Si}$. $\dot{H}$.	
Nemalith, Thoms.	1 : $\frac{1}{3}$: $\frac{4}{3}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^9 \dddot{Si}, \dot{H}^{12}$ [1])
Sideroschisolith	1 : $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{3}$	$\dot{Fe}^6 \dddot{Si}, \dot{H}^2$
Villarsit	1 : 1 : $\frac{1}{4}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn})^{12} \dddot{Si}^4, \dot{H}^3$
Kieselzinkerz	1 : 1 : $\frac{1}{2}$	$\dot{Zn}^6 \dddot{Si}^2, \dot{H}^3$
oder	: $\frac{2}{3}$	$\dot{Zn}^3 \dddot{Si}, \dot{H}^2$
Mangankiesel, schwarzer	1 : 1 : 1	$\dot{Mn}^3 \dddot{Si}, \dot{H}^3$?
Cerit		$(\dot{Ce}, \dot{La}, \dot{Fe})^3 \dddot{Si}, \dot{H}^3$
Serpentin / Metaxit, Kühn	1 : $\frac{4}{3}$: $\frac{2}{3}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^9 \dddot{Si}^4, \dot{H}^6$
Talksilicat v. Zermatt	: 1	- , $\dot{H}^9$
Antigorit	1 : $\frac{3}{2}$: $\frac{1}{4}$	$\dot{R}^4 \dddot{Si}^2, \dot{H}$ [2])
oder	: $\frac{1}{5}$	$\dot{R}^{10} \dddot{Si}^5, \dot{H}^2$
Chrysotil	: 3	$\dot{R}^4 \dddot{Si}^2, \dot{H}^3$, R. v. Kob.
oder	: $\frac{9}{7}$: $\frac{5}{7}$	$\dot{R}^7 \dddot{Si}^3, \dot{H}^5$, Delesse
Hydrophit	1 : $\frac{3}{2}$: 1	$\dot{R}^2 \dddot{Si}, \dot{H}^2$?
Gymnit	: $\frac{3}{2}$	$\dot{Mg}^2 \dddot{Si}, \dot{H}^3$
Schillerspath	1 : $\frac{8}{5}$: $\frac{8}{5}$	$\dot{R}^{15} \dddot{Si}^8, \dot{H}^9$, Köhler [3])
oder	: $\frac{9}{5}$: $\frac{4}{5}$	$\dot{R}^5 \dddot{Si}^3, \dot{H}^4$, R.
Retinalith	: $\frac{8}{5}$	$(\dot{Na}, \dot{Mg})^5 \dddot{Si}^3, \dot{H}^8$
Monradit	1 : 2 : $\frac{1}{4}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^{12} \dddot{Si}^8, \dot{H}^3$
Pikrosmin	: $\frac{1}{2}$	$\dot{Mg}^6 \dddot{Si}^4, \dot{H}^3$
Aphrodit	: $\frac{2}{3}$	$\dot{Mg}^3 \dddot{Si}^2, \dot{H}^2$
Pikrophyll		$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^3 \dddot{Si}^2, \dot{H}^2$
Dioptas	1 : 2 : 1	$\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2, \dot{H}^3$
Kieselkupfer	: 2	$\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2, \dot{H}^6$
Dermatin		$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^3, \dddot{Si}^2, \dot{H}^6$?

1) Ist nach Connel ein Carbonat. S. das System, Abthlg. Carbonate.

2) $\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$. — 3) $\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn}$.

Digitized by Google

	$\dot{R}$. $\dddot{Si}$. $\dot{H}$.	
Pektolith	1 : $\frac{11}{3}$: $\frac{1}{3}$	$(\dot{Ca}, \dot{Na}, \dot{K})^{13} \dddot{Si}^{11}, \dot{H}^{8}$
Spadait	1 : $\frac{12}{5}$: $\frac{4}{5}$	$\dot{Mg}^{5} \dddot{Si}^{4}, \dot{H}^{4}$
Kerolith *	1 : $\frac{5}{2}$: $\frac{4}{3}$	$\dot{Mg}^{6} \dddot{Si}^{5}, \dot{H}^{8}$, Delesse
oder	: 2 : $\frac{3}{2}$	$\dot{Mg}^{6} \dddot{Si}^{4}, \dot{H}^{9}$, Kühn
Krokydolith	1 : $\frac{5}{2}$: x	$(\dot{Na}, \dot{Fe})^{6} \dddot{Si}^{5}, \dot{H}^{x}$
Pimelith	1 : 3 : $\frac{1}{2}$	$(\dot{Ni}, \dot{Mg})^{2} \dddot{Si}^{2}, \dot{H}$
Meerschaum	: 1	$\dot{Mg} \dddot{Si}, \dot{H}$
und	: 2	- , $\dot{H}^{2}$
Chlorophäit	1 : 3 : 6	$\dot{Fe} \dddot{Si}, \dot{H}^{6}$
Okenit	1 : 4 : 2	$\dot{Ca}^{3} \dddot{Si}^{4}, \dot{H}^{6}$

II. Silicate von Basen $\dddot{R}$.

A. Wasserfreie.

	$\dddot{R}$. $\dddot{Si}$.	
Staurolith * v. St. Gotthardt	1 : $\frac{1}{2}$	$(\dddot{Al}, \dddot{Fe})^{2} \dddot{Si}$
Staurolith * v. Airolo		$(\dddot{Al}, \dddot{Fe})^{3} \dddot{Si}^{2}$
Cyanit		
Sog. Andalusit *	1 : $\frac{2}{3}$	$\dddot{Al}^{3} \dddot{Si}^{2}$
Sillimanit * ?		
Talksteinmark		
Andalusit *		
Chiastolith	1 : $\frac{3}{4}$	$\dddot{Al}^{4} \dddot{Si}^{3}$
Fibrolith		
Staurolith * v. Ural Bretagne	1 : $\frac{4}{5}$	$(\dddot{Al}, \dddot{Fe})^{5} \dddot{Si}^{4}$
Xenolith		
Bucholzit ?	1 : 1	$\dddot{Al} \dddot{Si}$
Sillimanit ?		

Digitized by Google

	$\dddot{R}$. $\dddot{Si}$.	
Zirkon	1 : 1	$\dddot{Zr}\dddot{Si}$
Malakon		
Bamlit	1 : $\frac{3}{2}$	$\dddot{Al}^2 \dddot{Si}^3$
Agalmatolith *	1 : 3	$\dddot{Al}\dddot{Si}^3$, Lychn.

B. Wasserhaltige.

	$\dddot{R}$. $\dddot{Si}$. $\dot{H}$.	
Opalin-Allophan	1 : $\frac{1}{2}$: 2	$\dddot{Al}^2 \dddot{Si}$, $\dot{H}^{12}$
Allophan	1 : $\frac{2}{3}$: $\frac{5}{3}$	$\dddot{Al}^3 \dddot{Si}^2$, $\dot{H}^{15}$
Kieselsinter v. Freiberg	: 2	$(\dddot{Fe}, \dddot{Mn})^3 \dddot{Si}^2$, $\dot{H}^{18}$
Wörthit	1 : $\frac{5}{6}$: $\frac{1}{6}$	$\dddot{Al}^6 \dddot{Si}^5$, $\dot{H}^3$
Pholerit	1 : 1 : $\frac{2}{3}$	$\dddot{Al}$, $\dddot{Si}$, $\dot{H}^2$
Steinmark z. Th.		
Plinthit	: 1	$(\dddot{Al}, \dddot{Fe})\dddot{Si}$, $\dot{H}^3$?
Kaolin	1 : 1 : $\frac{2}{3}$	$\dddot{Al}\dddot{Si}$, $\dot{H}^2$, Brongn. Malag.
oder	1 : $\frac{4}{3}$: $\frac{2}{3}$	$\dddot{Al}^3 \dddot{Si}^4$, $\dot{H}^6$, Forchh.
- v. Passau	1 : $\frac{3}{2}$: 1	$\dddot{Al}^2 \dddot{Si}^3$, $\dot{H}^6$
Eisensteinmark		$(\dddot{Fe}, \dddot{Al})^2 \dddot{Si}^3$, $\dot{H}^6$
Razoumowskin	1 : 2 : 1	$\dddot{Al}\dddot{Si}^2$, $\dot{H}^3$
Erinit	: 2	$(\dddot{Fe}, \dddot{Al})\dddot{Si}^2$, $\dot{H}^6$
Anthosiderit	1 : 3 : $\frac{1}{3}$	$\dddot{Fe}\dddot{Si}^3$, $\dot{H}$
Pyrophyllit v. Spaa	: 1	$\dddot{Al}\dddot{Si}^3$, $\dot{H}^3$
Cimolit		
Rhodalith	1 : 4 : 3	$(\dddot{Fe}, \dddot{Al})\dddot{Si}^4$, $\dot{H}^9$?

Digitized by Google

III. Silicate von Basen $\dot{\mathrm{R}}$ und $\dddot{\mathrm{R}}$.

A. Wasserfreie.

	$\dot{\mathrm{R}}$. $\dddot{\mathrm{R}}$. $\dddot{\mathrm{Si}}$.	
Polyadelphit * [1]) [2])	1 : $\frac{1}{6}$: 2	$\dot{\mathrm{R}}^{18}$, $\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{12}$
Boltonit	1 : $\frac{1}{4}$: 2	$\dot{\mathrm{Mg}}^{12}$, ($\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Fe}}$), $\dddot{\mathrm{Si}}^{8}$?
Polylith	1 : $\frac{1}{3}$: $\frac{3}{2}$	$\dot{\mathrm{R}}^{18}$, $\dddot{\mathrm{Al}}^{2}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{9}$?
Gedrit	1 : $\frac{1}{3}$: $\frac{5}{3}$	($\dot{\mathrm{Fe}}$, $\dot{\mathrm{Mg}}$)^{9}, $\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{5}$?
Humboldtilith	1 : $\frac{1}{2}$: $\frac{3}{2}$	($\dot{\mathrm{Ca}}$, $\dot{\mathrm{Mg}}$, $\dot{\mathrm{K}}$)^{6}, $\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{3}$
Raphilith	1 : $\frac{1}{2}$: $\frac{7}{2}$	(- - -)^{6}, $\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{7}$?
Lievrit	1 : $\frac{2}{3}$: $\frac{4}{3}$	($\dot{\mathrm{Fe}}$, $\dot{\mathrm{Ca}}$)^{9}, $\dddot{\mathrm{Fe}}^{2}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{4}$
Allanit		$\dot{\mathrm{R}}^{9}$, $\dddot{\mathrm{Al}}^{2}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{5}$
Cerin [3])	1 : $\frac{2}{3}$: $\frac{5}{3}$	$\dot{\mathrm{R}}^{9}$, ($\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Fe}}$)^{2}, $\dddot{\mathrm{Si}}^{5}$
Orthit [4])		$\dot{\mathrm{R}}^{9}$, $\dddot{\mathrm{Al}}^{2}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{5}$
Jeffersonit *, Thoms.	: $\frac{7}{3}$	$\dot{\mathrm{R}}^{9}$, $\dddot{\mathrm{Al}}^{2}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{7}$?
Glaukophan	: $\frac{10}{3}$	$\dot{\mathrm{R}}^{9}$, $\dddot{\mathrm{Al}}^{2}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{10}$
Xanthit	1 : $\frac{6}{7}$: $\frac{3}{2}$	($\dot{\mathrm{Ca}}$, $\dot{\mathrm{Mn}}$)^{14}, $\dddot{\mathrm{R}}^{4}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{7}$?
oder	$\frac{4}{9}$: $\frac{4}{3}$	$\dot{\mathrm{R}}^{27}$, $\dddot{\mathrm{Al}}^{4}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{12}$?
Gehlenit	1 : 1 : $\frac{4}{3}$	($\dot{\mathrm{Ca}}$,$\dot{\mathrm{Mg}}$,$\dot{\mathrm{Fe}}$)^{6},($\dddot{\mathrm{Al}}$,$\dddot{\mathrm{Fe}}$)^{3},$\dddot{\mathrm{Si}}^{4}$
Euklas	1 : 1 : $\frac{3}{2}$	$\dot{\mathrm{Be}}^{6}$, $\dddot{\mathrm{Al}}^{2}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{3}$
Sarkolith		($\dot{\mathrm{Na}}$, $\dot{\mathrm{Ca}}$)^{3}, $\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{2}$
Granat		$\dot{\mathrm{R}}^{3}$, $\dddot{\mathrm{R}}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{2}$
Vesuvian	: 2	$\dot{\mathrm{R}}^{3}$, $\dddot{\mathrm{R}}$, $\dddot{\mathrm{Si}}^{2}$
Glimmer *, einaxiger		($\dot{\mathrm{K}}$, $\dot{\mathrm{Mg}}$, $\dot{\mathrm{Fe}}$)^{3},($\dddot{\mathrm{Al}}$,$\dddot{\mathrm{Fe}}$),$\dddot{\mathrm{Si}}^{2}$
Polyadelphit *		$\dot{\mathrm{R}}^{3}$, ($\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Fe}}$), $\dddot{\mathrm{Si}}^{2}$

1) Wegen der Unsicherheit, welche in Betreff des Oxydationsgrades vom Eisen bei vielen Silicaten herrscht, sind dieselben oft an zwei verschiedenen Stellen aufgeführt, einmal mit Berechnung des Eises als $\dot{\mathrm{Fe}}$, das andere Mal als $\dddot{\mathrm{Fe}}$. Gewiſs enthalten sie nicht selten beide, und ihre Zusammensetzung ist deshalb noch nicht mit Sicherheit anzugeben.

2) $\dot{\mathrm{R}}$=$\dot{\mathrm{Ca}}$, $\dot{\mathrm{Mg}}$, $\dot{\mathrm{Fe}}$, $\dot{\mathrm{Mn}}$. — 3) $\dot{\mathrm{R}}$=$\dot{\mathrm{Ca}}$, $\dot{\mathrm{Ce}}$, $\dot{\mathrm{Fe}}$. — 4) $\dot{\mathrm{R}}$=$\dot{\mathrm{Ca}}$, $\dot{\mathrm{Ce}}$, $\dot{\mathrm{Y}}$, $\dot{\mathrm{Fe}}$.

Digitized by

	$\dot{R}$. $\dddot{R}$. $\dddot{Si}$.	
Nuttalith [1])	1 : 1 : $\frac{5}{2}$	$\dot{R}^6$, $\dddot{Al}^2$, $\dddot{Si}^5$
Tachylith [2])	: 3	$\dot{R}^3$, $\dddot{Al}$, $\dddot{Si}^3$
Beryll	: 4	$\dot{Be}^3$, $\dddot{Al}$, $\dddot{Si}^4$
Wichtyn [3])		$\dot{R}^3$, $\dddot{R}$, $\dddot{Si}^4$
Perthit	1 : $\frac{4}{3}$: $\frac{28}{3}$	$\dot{Mg}^9$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^{28}$?
Isopyr *	1 : $\frac{3}{2}$: 6	$(\dot{Ca}, \dot{Fe})^2$, $\dddot{Al}$, $\dddot{Si}^4$
Mejonit [4])	1 : 2 : 3	$\dot{R}^3$, $\dddot{R}^2$, $\dddot{Si}^3$
Epidot [5])		
Thulit [6])		
Puschkinit [7])		
Manganepidot [8])		
Saussurit [9])		
Skapolith	1 : 2 : 4	$(\dot{Na}, \dot{Ca})^3$, $\dddot{Al}^2$, $\dddot{Si}^4$
Porcellanspath		
Weissit	1 : 2 : 6	$(\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})^3$, $\dddot{Al}^2$, $\dddot{Si}^6$
Porcellanspath * [10])	1 : $\frac{9}{4}$: $\frac{9}{2}$	$(\dot{Na}, \dot{Ca})^4$, $\dddot{Al}^3$, $\dddot{Si}^6$ ([1])
Dipyr	1 : $\frac{9}{4}$: $\frac{21}{4}$	$(\dot{Na}, \dot{Ca})^4$, $\dddot{Al}^3$, $\dddot{Si}^7$
Chloritoid *, Erdm.	1 : 3 : 2	$\dot{Fe}^3$, $\dddot{Al}^3$, $\dddot{Si}^2$
Wernerit * [11])	1 : 3 : 4	$\dot{R}^3$, $\dddot{R}^3$, $\dddot{Si}^4$
Anorthit [12])		
Indianit [13])		
Amphodelith [14])		
Wehrlit [15])		
Lepidomelan [16])		

1) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$, $\dot{Na}$, $\dot{Fe}$. — 2) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{K}$, $\dot{Fe}$. — 3) $\dot{R}$=$\dot{Na}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, — 4) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$. — 5) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$, $\dddot{Fe}$. — 6) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$, $\dot{Fe}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$. — 7) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$, $\dddot{Fe}$. — 8) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$, $\dot{Mn}$, $\dot{Fe}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$, $\dddot{Fe}$, $\dddot{Mn}$. — 9) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Na}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$.

10) Enthält nach neueren Versuchen Na Cl.

11) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$. — 12) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$. — 13) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$, $\dot{Na}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Al}$. — 14) $\dot{R}$ = $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$ $\dddot{R}$ = $\dddot{Al}$ — 15) $\dot{R}$ = $\dot{Ca}$, $\dot{Fe}$ $\dddot{R}$ = $\dddot{Fe}$ — 16) $\dot{R}$=$\dot{K}$, $\dot{Fe}$ $\dddot{R}$=$\dddot{Fe}$, $\dddot{Al}$.

Digitized by Google

	$\dot{R}$. $\dddot{R}$. $\dddot{Si}$.	
Nephelin, Eläolith	1 : 3 : $\frac{9}{2}$	$(\dot{K}, \dot{Na})^2, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}^3$
Wernerit *, Wolff		$\dot{Ca}^2, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}^3$
Barsowit		$\dot{Ca}^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^5$
Bytownit	1 : 3 : 5	$(\dot{Ca}, \dot{Na})^3, (\dddot{Al}, \dddot{Fe})^3, \dddot{Si}^5$
Cordierit		$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^3, (\dddot{Al}, \dddot{Fe})^3, \dddot{Si}^5$
Ryakolith		$(\dot{K}, \dot{Na}), \dddot{Al}, \dddot{Si}^2$
Labrador		$(\dot{Na}, \dot{Ca}), \dddot{Al}, \dddot{Si}^2$
Isopyr *	1 : 3 : 6	$\dot{Ca}, (\dddot{Al}, \dddot{Fe}), \dddot{Si}^2$
Pinit * v. Auvergne, Stolpen		$(\dot{K}, \dot{Mg}, \dot{Fe}), \dddot{Al}, \dddot{Si}^2$
Leucit	1 : 3 : 8	$\dot{K}^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^8$
Andesin		$(\dot{Na}, \dot{Ca})^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^8$
Oligoklas	1 : 3 : 9	$(\dot{Na}, \dot{Ca}), \dddot{Al}, \dddot{Si}^3$
Achmit		$\dot{Na}, \dddot{Fe}, \dddot{Si}^3$
Feldspath 1) bis 4) (Albit, Periklin)	1 : 3 : 12	$\dot{R}, \dddot{Al}, \dddot{Si}^4$
Saphirin	1 : 4 : 1	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^3, \dddot{Al}^4, \dddot{Si}$?
Diploit	1 : 4 : 5	$(\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{K})^3, \dddot{Al}^4, \dddot{Si}^5$?
Spodumen	1 : 4 : 12	$(\dot{Li}, \dot{Na})^3, \dddot{Al}^4, \dddot{Si}^{12}$
Petalit	1 : 4 : 20	- - - , $\dddot{Si}^{20}$
Kastor	1 : 6 : 27	$\dot{Li}, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}^9$

B. Wasserhaltige.

	$\dot{R}$. $\dddot{R}$. $\dddot{Si}$. $\dot{H}$.	
Pyrallolith	1 : $\frac{1}{5}$: $\frac{27}{10}$: $\frac{3}{10}$	$(\dot{Mg}, \dot{Ca})^{30}, (\dddot{Al}, \dddot{Fe})^2, \dddot{Si}^{27}, \dot{H}^9$
Metaxit	1 : $\frac{1}{4}$: $\frac{3}{2}$: $\frac{3}{4}$	$\dot{Mg}^{12}, (\dddot{Al}, \dddot{Fe}), \dddot{Si}^6, \dot{H}^9$
Saponit *	1 : $\frac{2}{7}$: $\frac{13}{7}$: $\frac{5}{7}$	$\dot{Mg}^6, (\dddot{Al}, \dddot{Fe}), \dddot{Si}^2, \dot{H}^6$
Steatit *	1 : $\frac{1}{2}$: 1 : 1	$\dot{Mg}^6, (\dddot{Al}, \dddot{Fe}), \dddot{Si}^2, \dot{H}^6$?

1) $\dot{R}=\dot{K}$. — 2) $\dot{R}=\dot{Na}$. — 3) $\dot{R}=\dot{K}, \dot{Na}$. — 4) $\dot{R}=\dot{Na}, \dot{K}$.

Digitized by Google

	$\dot{R}$. $\dddot{R}$. $\dddot{Si}$. $\dot{H}$.	
Pyrosklerit	$1 : \frac{1}{2} : \frac{3}{2} : \frac{3}{4}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^6, \dddot{Al}, \dddot{Si}^3, \dot{H}^{4\frac{1}{2}}$?
Kämmererit	1	$\dot{Mg}^6, \dddot{Al}, \dddot{Si}^3, \dot{H}^6$
Seifenstein *	$1 : \frac{1}{2} : \frac{5}{2} : 1$	$\dot{Mg}^6, \dddot{Al}, \dddot{Si}^5, \dot{H}^6$
und	$: \frac{5}{3}$	$\dot{H}^{10}$
Stilpnomelan	$1 : \frac{1}{2} : 3 : 1$	$\dot{Fe}^6, \dddot{Al}, \dddot{Si}^6, \dot{H}^6$
Thuringit	$1 : \frac{2}{3} : \frac{4}{3} : \frac{4}{3}$	$\dot{Fe}^9, \dddot{Fe}^2, \dddot{Si}^4, \dot{H}^{12}$
Chonikrit	$1 : \frac{2}{3} : \frac{5}{3} : \frac{2}{3}$	$(\dot{Mg}, \dot{Ca})^9, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}^5, \dot{H}^6$?
oder viell.	$: \frac{3}{4} : \frac{3}{2} : \frac{3}{4}$	$\dot{R}^4, \dddot{Al}, \dddot{Si}^2, \dot{H}^3$
Ripidolith	$1 : \frac{3}{4} : 1 : \frac{3}{4}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^{12}, (\dddot{Al}, \dddot{Fe})^3, \dddot{Si}^4, \dot{H}^9$, R.
oder	$: \frac{3}{4} : \frac{9}{8} : \frac{3}{4}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^8, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}^3, \dot{H}^6$ v. Kob.
oder	$: \frac{1}{2} : 1 : \frac{1}{2}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^6, \dddot{Al}, \dddot{Si}^2, \dot{H}^3$, Varrentr.
Chlorit (Pennin, Leuchtenbergit)	$1 : \frac{3}{4} : \frac{5}{4} : \frac{3}{4}$	$\dot{Mg}^{12}, (\dddot{Al}, \dddot{Fe})^3, \dddot{Si}^5, \dot{H}^9$ R., Marign.
oder	$: \frac{3}{5} : \frac{6}{5} : \frac{4}{5}$	$\dot{R}^5, \dddot{Al}, \dddot{Si}^2, \dot{H}^4$, v. Kob. Varrentr.
		$\dot{R}^5, \dddot{R}, \dddot{Si}^2, \dot{H}^4$, Herm.
Steatit * v. Ural }	$1 : 1 : 1 : 1$	$\dot{Mg}^3, \dddot{Al}, \dddot{Si}, \dot{H}^3$
Cronstedtit }		$(\dot{Fe}, \dot{Mn}, \dot{Mg})^3, \dddot{Fe}, \dddot{Si}, \dot{H}^3$
Glottalith	$1 : 1 : 3 : 3$	$\dot{Ca}^3, \dddot{Al}, \dddot{Si}^3, \dot{H}^9$
Kerolith *	$: 5$	$\dot{Mg}^3, \dddot{Al}, \dddot{Si}^3, \dot{H}^{15}$?
Bergholz v. Sterzing	$1 : 1 : 5 : \frac{5}{3}$	$\dot{Mg}^3, \dddot{Fe}, \dddot{Si}^5, \dot{H}^5$
Prehnit	$1 : \frac{3}{2} : 3 : \frac{1}{2}$	$\dot{Ca}^2, (\dddot{Al}, \dddot{Fe}), \dddot{Si}^2, \dot{H}$
Groppit *	$: \frac{1}{2}$	$(\dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{K})^2, \dddot{R}^2, \dddot{Si}^2, \dot{H}$
Seybertit [1])	$1 : \frac{3}{2} : \frac{3}{4} : \frac{1}{4}$	$\dot{R}^4, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}, \dot{H}$?

1) $\dot{R} = \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

Digitized by Google

	$\dot{R}$. $\dddot{\bar{R}}$. $\dddot{Si}$. $\dot{\bar{H}}$.	
Xanthophyllit	1 : $\frac{7}{4}$: $\frac{3}{4}$: $\frac{1}{3}$	$\dot{R}^{12}$, $\dddot{Al}^{7}$, $\dddot{Si}^{3}$, $\dot{\bar{H}}^{4}$?
Chloritoid * Bonsd.	1 : 2 : $\frac{5}{3}$: $\frac{2}{3}$	($\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$)^{9}, $\dddot{Al}^{6}$, $\dddot{Si}^{5}$, $\dot{\bar{H}}^{6}$
Zeuxit	1 : 2 : 3 : $\frac{2}{3}$	($\dot{Ca}$, $\dot{Fe}$)^{3}, ($\dddot{Al}$, $\dddot{\bar{Fe}}$)^{2}, $\dddot{Si}^{3}$, $\dot{\bar{H}}^{2}$
Praseolith	: 1	($\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$)^{3}, ($\dddot{Al}$, $\dddot{\bar{Fe}}$)^{2}, $\dddot{Si}^{3}$, $\dot{\bar{H}}^{3}$
Ottrelith [1] **Groppit** * [2] Svanberg	1 : 2 : 4 : 1	$\dot{R}^{3}$, $\dddot{Al}^{2}$, $\dddot{Si}^{4}$, $\dot{\bar{H}}^{3}$
Palagonit [3]	: 3	$\dot{R}^{3}$, $\dddot{\bar{R}}^{2}$, $\dddot{Si}^{4}$, $\dot{\bar{H}}^{9}$
Iberit	1 : 3 : 4 : 1	($\dot{Fe}$, $\dot{K}$)^{3}, $\dddot{Al}^{3}$, $\dddot{Si}^{4}$, $\dot{\bar{H}}^{3}$
Karpholith	: 2	($\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$)^{3}, - , - $\dot{\bar{H}}^{6}$?
Thomsonit (Comptonit)	: $\frac{7}{3}$	($\dot{Na}$, $\dot{Ca}$)^{3}, - , - $\dot{\bar{H}}^{7}$
Gismondin *	1 : 3 : $\frac{9}{2}$: $\frac{9}{2}$	($\dot{Ca}$, $\dot{K}$)^{2}, $\dddot{Al}^{2}$, $\dddot{Si}^{3}$, $\dot{\bar{H}}^{9}$ Marign.
Pinit v. Penig **Bonsdorffit**	1 : 3 : 5 : $\frac{2}{3}$	($\dot{Fe}$,$\dot{K}$)^{3},($\dddot{Al}$,$\dddot{\bar{Fe}}$)^{3},$\dddot{Si}^{5}$,$\dot{\bar{H}}^{2}$ ($\dot{Fe}$,$\dot{Mg}$)^{3},($\dddot{Al}$,$\dddot{\bar{Fe}}$)^{3},$\dddot{Si}^{5}$,$\dot{\bar{H}}^{2}$
Esmarkit	: 1	$\dot{R}^{3}$, $\dddot{Al}^{3}$, $\dddot{Si}^{5}$, $\dot{\bar{H}}^{3}$
Chlorophyllit [4]	: $\frac{4}{3}$	$\dot{R}^{3}$, $\dddot{Al}^{3}$, $\dddot{Si}^{5}$, $\dot{\bar{H}}^{4}$
Fahlunit **Brevicit**	: 2	$\dot{R}^{3}$, ($\dddot{Al}$, $\dddot{\bar{Fe}}$)^{3}, $\dddot{Si}^{5}$, $\dot{\bar{H}}^{6}$ ($\dot{Na}$, $\dot{Ca}$)^{3}, $\dddot{Al}^{3}$, - , -
Mesole	: $\frac{8}{3}$	- - , - , - , $\dot{\bar{H}}^{8}$?
Xylith **Gigantolith**	1 : 3 : 6 : 1	($\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$), $\dddot{Al}$, $\dddot{Si}^{2}$, $\dot{\bar{H}}$ ($\dot{Fe}$, $\dot{Mg}$, $\dot{K}$), - - , -
Mesotyp (Natrolith)	1 : 3 : 6 : 2	$\dot{Na}$, $\dddot{Al}$, $\dddot{Si}^{2}$, $\dot{\bar{H}}^{2}$

1) $\dot{R}$=$\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$. — 2) $\dot{R}$=$\dot{Mg}$, $\dot{Ca}$, $\dot{K}$ — 3) $\dot{R}$=$\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Na}$, $\dot{K}$ $\dddot{\bar{R}}$=$\dddot{Al}$, $\dddot{\bar{Fe}}$. — 4) $\dot{R}$=$\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$.

	$\dot{R}$. $\dddot{R}$. $\dddot{Si}$. $\dot{H}$.	
Mesolith * (kalkhalt. Mesotyp	1 : 3 : 6 : 2	$(\dot{Na}, \dot{Ca}), \dddot{Al}, \dddot{Si}^2, \dot{H}^2$
Lehuntit		$\dot{Na}, \dddot{Al}, \dddot{Si}^2, \dot{H}^3$
Skolecit		$\dot{Ca}$, -, -, -
Caporcianit	: 3	-, -, -, -?
Mesolith * (natronhalt. Skolecit)		$(\dot{Ca}, \dot{Na})$ -, -, -,
Phillipsit * v. Vesuv	: $\frac{7}{2}$	$(\dot{K}, \dot{Ca})^2, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}^4, \dot{H}^7$, Marign.
Pyrargillit	: 4	$(\dot{Mg}, \dot{Fe}), \dddot{Al}, \dddot{Si}^2, \dot{H}^4$
Hisingerit	: 6	$\dot{Fe}, \dddot{Fe}, \dddot{Si}^2, \dot{H}^6$?
Phakolith	1 : 3 : $\frac{15}{2}$: $\frac{9}{2}$	$\dot{Ca}^2, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}^5, \dot{H}^9$, R.
oder	1 : 2 : 5 : 3	$\dot{Ca}^3, \dddot{Al}^2, \dddot{Si}^5, \dot{H}^9$, Anders.
Saccharit	1 : 3 : 8 : $\frac{1}{2}$	$(\dot{Na}, \dot{Ca})^6, \dddot{Al}^6, \dddot{Si}^{16}, \dot{H}^3$
Analcim	: 2	$\dot{Na}^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^8, \dot{H}^6$
Ledererit		$(\dot{Na}, \dot{Ca})^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^8, \dot{H}^6$
Cluthalith	: 3	$(\dot{Fe}, \dot{K})^3$, -, -, $\dot{H}^9$
Laumontit *	: 4	$\dot{Ca}^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^8, \dot{H}^{12}$
Phillipsit * von Irland [1]	: 5	$(\dot{Ca}, \dot{Na}, \dot{K})^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^8, \dot{H}^{15}$ Conn.
Herschelit		$(\dot{Na}, \dot{Ca})^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^8, \dot{H}^{15}$
Chabasit *	: 6	$\dot{Ca}^3$, -, -, $\dot{H}^{18}$
Gmelinit		$(\dot{Na}, \dot{Ca})^3$, -, -, -
Chabasit *	1 : 3 : 9 : 6	$\dot{Ca}, \dddot{Al}, \dddot{Si}^3, \dot{H}^6$
Faujasit	1 : 3 : 10 : 8	$(\dot{Na}, \dot{Ca})^3, \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^{10}, \dot{H}^{24}$
Aedelforsit	1 : 3 : 12 : 4	$\dot{Ca}, \dddot{Al}, \dddot{Si}^4, \dot{H}^4$
Brewsterit	: 5	$(\dot{Ba}, \dot{Sr}), \dddot{Al}, \dddot{Si}^4, \dot{H}^5$, R.
Stilbit	: 6	$\dot{Ca}, \dddot{Al}, \dddot{Si}^4, \dot{H}^6$

1) Uebereinstimmend mit L. Gmelin's Analysen.

Digitized by Google

	$\dot{R}$. $\dddot{R}$. $\dddot{Si}$. $\dot{H}$.	
Sismondin	1 : $\frac{15}{4}$: $\frac{9}{4}$: $\frac{5}{4}$	$\dot{Fe}^4$, $\dddot{Al}^5$, $\dddot{Si}^3$, $\dot{H}^5$, Del. ?
Harmotom *	1 : $\frac{7}{2}$: 11 : 6	$\dot{Ba}^6$, $\dddot{Al}^7$, $\dddot{Si}^{22}$, $\dot{H}^{36}$, Köhl.
Harmotom *		$\dot{Ba}^3$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^{10}$, $\dot{H}^{18}$, v. Kobell
Phillipsit *	1 : 4 : 10 : 6	$(\dot{Ca}, \dot{K})^3$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^{10}$, $\dot{H}^{18}$ Köhl.
Laumontit *		$\dot{Ca}^3$, -, -, - (die früh. Analys.)
Huronit	1 : 4 : 6 : 1	$(\dot{Ca}, \dot{Fe})^3$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^6$, $\dot{H}^3$
Aspasiolith	1 : 4 : 7 : $\frac{5}{3}$	$(\dot{Mg}, \dot{Fe})^3$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^7$, $\dot{H}^5$
Pinit v. Aue	: 2	$(\dot{Fe}, \dot{K})^3$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^7$, $\dot{H}^6$
Chalilith	: 4	$(\dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{K})^3$, $(\dddot{Al}, \dddot{Fe})^4$, $\dddot{Si}^7$, $\dot{H}^{12}$?
Zeagonit (Gismondin *)	: 5	$\dot{Ca}^3$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^7$, $\dot{H}^{15}$
Leonhardit	1 : 4 : 11 : 5	$\dot{Ca}^3$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^{11}$, $\dot{H}^{15}$
Heulandit (Beaumontit)	1 : 4 : 15 : 6	$\dot{Ca}^3$, $\dddot{Al}^4$, $\dddot{Si}^{15}$, $\dot{H}^{18}$
Diphanit	1 : $\frac{9}{2}$: $\frac{15}{4}$: 1	$(\dot{Ca}, \dot{Fe})^4$, $\dddot{Al}^6$, $\dddot{Si}^5$, $\dot{H}^4$
Polyargit	1 : 5 : 7 : $\frac{4}{3}$	$(\dot{K}, \dot{Ca})^3$, $\dddot{Al}^5$, $\dddot{Si}^7$, $\dot{H}^4$
Poonahlith	1 : 5 : 8 : 4	$\dot{Ca}^3$, $\dddot{Al}^5$, $\dddot{Si}^8$, $\dot{H}^{12}$
Antrimolith	: 5	$(\dot{K}, \dot{Ca})^3$, $\dddot{Al}^5$, $\dddot{Si}^8$, $\dot{H}^{15}$
oder viell.	1 : 6 : 9 : 5	$\dot{R}$, $\dddot{Al}^2$, $\dddot{Si}$, $\dot{H}^5$
Onkosin	1 : 5 : 10 : $\frac{3}{2}$	$(\dot{K}, \dot{Mg})^6$, $\dddot{Al}^{10}$, $\dddot{Si}^{20}$, $\dot{H}^9$?
Neurolith	1 : 5 : 24 : 2	$(\dot{Mg}, \dot{Ca})^3$, $\dddot{Al}^5$, $\dddot{Si}^{24}$, $\dot{H}^6$?
Rosellit	1 : 6 : 8 : 2	$(\dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{K})^3$, $\dddot{Al}^6$, $\dddot{Si}^8$, $\dot{H}^6$
Killinit	1 : 6 : 12 : 4	$(\dot{K}, \dot{Fe})$, $\dddot{Al}^2$, $\dddot{Si}^4$, $\dot{H}^4$?
Pinguit	: 15	$\dot{Fe}$, $\dddot{Fe}^2$, $\dddot{Si}^4$, $\dot{H}^{15}$
Damourit	1 : 9 : 12 : 2	$\dot{K}$, $\dddot{Al}^3$, $\dddot{Si}$, $\dot{H}^2$
Pyrophyllit *, vom Ural (Vermiculit)	1 : 9 : 20 : 3	$\dot{Mg}^3$, $\dddot{Al}^9$, $\dddot{Si}^{20}$, $\dot{H}^9$

Digitized by Google

	$\dot{R}$. $\dddot{R}$. $\dddot{Si}$. $\dot{H}$.	
Epistilbit	1 : 9 : 30 : 5	$(\dot{Na}, \dot{Ca}), \dddot{Al}^3, \dddot{Si}^{10}, \dot{H}^5$
Agalmatolith *	1 : 12 : 21 : 3	$\dot{K}, \dddot{Al}^4, \dddot{Si}^7, \dot{H}^3$?

Ein Blick auf die im Vorstehenden mitgetheilten Sauerstoffproportionen in den Silicaten lehrt sogleich, dafs neben vielen sehr einfachen auch solche in nicht unbeträchtlicher Zahl vorkommen, welche zu einer wiederholten Untersuchung auffordern. Obgleich wir alle diejenigen Substanzen nicht mit aufgenommen haben, welche offenbar aus der Zersetzung anderer Silicate hervorgegangen sind, und demgemäfs fast nie bestimmte Verbindungen repräsentiren, so möchten doch auch noch manche der angeführten zu dieser Klasse gehören. Bei anderen ist gewifs oft mindere Reinheit der untersuchten Probe der Grund des mangelnden einfachen Verhältnisses. Zwei Umstände kommen aber aufserdem noch in Betracht für die Deutung der Silicatmischungen. Der eine oben bereits angedeutete, der viele Formeln unsicher macht, ist der Oxydationsgrad des Eisens. Der andere liegt in der Rolle, welche die *Thonerde* (auch das mit ihr isomorphe $\dddot{Fe}$ und die Basen $\dddot{R}$ überhaupt) in den Silicaten spielt. Während sie in der Mehrzahl der Fälle als Basis auftritt, und dann eben so viel oder mehr Sauerstoff als die Basen $\dot{R}$ enthält, kommt sie in manchen Silicaten in geringerer Menge vor, so dafs ihr Sauerstoffgehalt geringer ist als der der Basen $\dot{R}$. Die Thonerde enthaltenden Hornblenden und Augite haben zuerst die Ansicht hervorgerufen, dafs die Thonerde auch als elektronegativer und die Kieselsäure ersetzender Bestandtheil vorhanden seyn könne, die dadurch unterstützt wird, dafs beide Körper demselben Krystallsystem angehören, und dafs ihre Atomvolume in einem einfachen Verhältnifs zu einander stehen, was ohne Zweifel eine Grundbedingung für die Isomorphie ist. Da jenes Verhältnifs, wie es scheint, das

Digitized by Google

von 2 : 3 ist, so würden 3 At. $\dddot{Al}$ die Stelle von 2 At. $\dddot{Si}$ einnehmen können. Scheerer hat noch vor Kurzem durch Berechnung der Analysen von Augiten, Hornblenden und verwandten Mineralien die einfachen Sauerstoffproportionen dargethan, welche sich unter dieser Annahme ergeben [1]), und wir wollen hier nur eine Zusammenstellung der Silicate versuchen, welche, wenn in ihnen die Thonerde (und das Eisenoxyd) der Kieselsäure hinzugerechnet wird, einfache Sauerstoffverhältnisse und eben solche Formeln geben.

A. Wasserfreie.

1) Sauerstoff von $\dot{R}$ und $(\dddot{Si}+\dddot{Al})=1:2$ $\dot{R}^3(\dddot{Si}, \ddot{R})^2$.

Thonerdehaltige Augite, Diallag (Broncit), Hypersthen, Gedrit, Polylith, Xanthit (?), Humboldtilith, Lievrit.

2) $\dot{R}:(\dddot{Si}+\ddot{R})=1:2\frac{1}{4}$. $\dot{R}^4(\dddot{Si}, \ddot{R})^3$.

Hornblende.

3) $\dot{R}:(\dddot{Si}+\ddot{R})=1:3$. $\dot{R}(\dddot{Si}, \ddot{R})$.

Jeffersonit, Thoms. [2]).

4) $\dot{R}:(\dddot{Si}+\ddot{R})=1:4$. $\dot{R}^3(\dddot{Si}, \ddot{R})^4$.

Raphilith, Glaukophan.

B. Wasserhaltige.

1) 1 : 2.

Kämmererit	$\dot{Mg}^3(\dddot{Si}, \dddot{Al})^2+\dot{H}$
Metaxit	$2\dot{Mg}^3(\dddot{Si}, \dddot{Al})^2+5\dot{H}$
Pyrosklerit	$\dot{R}^3(\dddot{Si}, \dddot{Al})^2+2\dot{H}$
Chonikrit	$\dot{R}^3(\dddot{Si}, \dddot{Al})^2+2\dot{H}$

1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 545.

2) Nach Keating's Analyse gleichfalls $=\dot{R}\dddot{Si}$.

Digitized by Google

Beide letztere sind wahrscheinlich von gleicher Zusammensetzung.

Thuringit	$\dot{F}e^3(\dddot{S}i, \dddot{\bar{F}}e)^2 + 3\dot{\bar{H}}$.

2) 1 : 3.

Pyrallolith	$3\dot{R}(\dddot{S}i, \dddot{\bar{R}}) + \dot{\bar{H}}$
Saponit, Seifenstein	$\dot{M}g(\dddot{S}i, \dddot{\bar{R}}) + \dot{\bar{H}}$ und vielleicht $2\dot{\bar{H}}$ [1]).

Diese Beispiele mögen vorläufig genügen, da es bei der hypothetischen Natur der Sache für jetzt wohl noch zu früh seyn würde, eine solche Ansicht auch für andere Silicate geltend zu machen.

Einige andere Bemerkungen und Vergleiche mögen aber hier Platz finden, zu denen die Anordnung der Silicate nach ihren Sauerstoffmultiplen gleichsam von selbst auffordert.

Zunächst dürfte es nicht uninteressant seyn, die *wasserfreien* Silicate den *wasserhaltigen* von gleichen Sättigungsgraden und wirklich isomorphen Basen gegenüberzustellen, wie im Nachfolgenden geschehen ist:

I. Silicate von Basen $\dot{R}$.

Wasserfreie.	Wasserhaltige.
Tephroit	Schwarzer Mangankiesel?
Williamit	Kieselzinkerz
Gadolinit	Cerit
Olivin, Batrachit	Villarsit
Talk-Eisenaugit	Monradit, Pikrophyll
Talk	Kerolith
Babingtonit	Krokydolith.

II. Silicate von Basen $\dddot{\bar{R}}$.

Staurolith v. St. Gotthardt	Opalin-Allophan
St. v. Airolo, Cyanit	Allophan
Xenolith	Pholerit, Plinthit, Kaolin

1) Diefs sind zugleich die Ausdrücke für den Meerschaum.

Digitized by Google

Wasserfreie.	Wasserhaltige.
Bamlit	Kaolin v. Passau
Agalmatolith	Pyrophyllit, Cimolit.

III. Silicate von Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$.

Lievrit	Thuringit
Tachylith	Glottalith, Kerolith
Epidot	Zeuxit, Praseolith
Lepidomelan	Iberit
Indianit	Thomsonit
Nephelin	Gismondin
Bytownit	Brevicit, Mesole
Cordierit	Esmark., Fahlun., Chlorophyllit, Bonsdorffit., Pinit z. Th.
Pinit	Gigantolith
Labrador	Mesotyp, Skolecit, Mesolith etc.
Leucit, Andesin	Saccharit, Analcim, Ledererit, Herschelit, Phillipsit, Gmelinit, Laumontit
Oligoklas	Chabasit
Feldspath	Aedelforsit, Brewsterit, Stilbit.

Eine andere Bemerkung betrifft die Gleichheit des Sättigungsgrades bei gewissen Silicaten, welche zuweilen völlige Identität, öfters Isomorphie zur Folge hat.

Identisch dürften hiernach folgende seyn:

Aphrodit und Pikrophyll.

Pyrophyllit von Spaa, Cimolit vom Ural. Pseudomorphosen vom Augit von Bilin, mancher Bol; sämmtlich wohl Zersetzungsproducte thonerdehaltiger Silicate.

Seybertit und Xanthophyllit.

Skolecit und Caporcianit.

Mesotyp und Lehuntit,

und vielleicht noch mehre andere, wenn deren Analyse wiederholt würde.

Digitized by

Es würde hier zu weit führen, auf diejenigen Gruppen näher einzugehen, welche wegen analoger Zusammensetzung auf Isomorphien schliefsen lassen, z. B. Talk, Babingtonit — Staurolith, Cyanit — Mejonit, Epidot — Wernerit, Anorthit — Ryakolith, Labrador — Leucit, Andesin — Oligoklas, Achmit — Ottrelith, Groppit — Phillipsit, Herschelit — Harmotom, Laumontit — Chalilith, Zeagonit etc. Wir begnügen uns, vorläufig auf ihr Vorhandenseyn hinzudeuten.

VI. *Der Leidenfrost'sche Versuch auf Glas; von A Moritz aus Dorpat.*

Unter diesem Titel hat Emsmann im 51. Bande dieser Annalen, S. 444, eine Notiz veröffentlicht, in welcher er mittheilt, dafs es ihm gelungen sey, das auf Metallen bekannte Phänomen auch auf Glas zu erhalten, indem er aus einer Thermometerkugel die Flüssigkeit durch Erwärmung treibt, und ein durch Condensation der Dämpfe im Rohre gebildetes Tröpfchen in die bereits leere Kugel hinabfallen läfst. Dieses führte mich schon damals auf den Gedanken, dafs das anderweitige Misslingen des Versuches nur von der schlechten Wärmeleitung des Glases herrühre, so dafs ein Tropfen kalten Wassers auf der inneren Fläche eines Uhrschälchens eine zu starke Temperaturdepression erzeugt, als dafs die nöthige Wärme rasch genug von der äufseren erhitzten Seite der inneren zugeführt werden könnte, wodurch dann natürlich ein Zerreifsen des Glases u. s. w. ensteht. In der That scheint dieses durch die Erfahrung bestätigt zu werden; denn man giefse *siedendes* Wasser in ein erhitztes Uhrglas, und man wird das Phänomen mit beliebig grofsen Quantitäten Wasser eben so schön als auf Metallen erhalten, so lange die Erwärmung des Glases von aufsen her fortdauert. Für die dioptrische Untersuchung der rotirenden Wassermasse ist gewifs die Anwendung eines gläsernen Gefäfses der eines metallenen vorzuziehen.

VII. *Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile thierischer Substanzen, und über die Methode, die Phosphorsäure von den alkalischen Erden und Alkalien durch ein Bleisalz zu scheiden; von W. Heintz.*

Schon seit langer Zeit sind von den verschiedensten Chemikern Reihen von Aschenanalysen ausgeführt worden, so dafs man glauben sollte, die dabei angewendeten Methoden müfsten so durchgearbeitet seyn, dafs etwas Neues hinzuzufügen unmöglich wäre. Dem ist aber nicht so. Im Gegentheil wird aus dem Verfolg dieser Arbeit klar werden, dafs dieselben durchaus fehlerhaft waren, und dafs die dadurch erzielten Resultate keineswegs auch nur auf einen geringen Grad von Genauigkeit Anspruch machen können.

Nachdem Sprengel's Stimme, der schon vor längerer Zeit angedeutet hatte, dafs bei der Einäscherung von Pflanzentheilen Chlor und Schwefelsäure verjagt würden, ungehört verhallt war, sind erst in ganz neuester Zeit gewichtige Einwendungen gegen jene bis hieher angewendeten Methoden erhoben worden. Zuerst hat Erdmann [1]) in einem Briefe an Liebig seine Erfahrungen über die Darstellung der Asche von Pflanzen bekannt gemacht, woraus deutlich die Unbrauchbarkeit der dazu bisher angewendeten Methode ersichtlich wird. Er hat es jedoch unterlassen Vorschläge zu machen zu einer besseren Methode, sie darzustellen. Er fand, dafs bei der Einäscherung von Pflanzentheilen, wenn die Hitze so gesteigert wird, dafs sämmtliche Kohle verbrannt wird, nicht allein wenn nicht sämmtliche, so doch wenigstens ein grofser Theil der Chloralkalien verflüchtigt und die schwefelsauren Salze zersetzt, sondern auch die zweibasischen Salze der Phosphorsäure in dreibasische umgeändert werden können.

1) Journ. f. Chem. und Pharm., Bd. LIV, S. 353 (1845).

Es ist wunderbar, dafs, aufser Sprengel, keiner der Chemiker, welche bis dahin Aschenanalysen bekannt gemacht haben, auf diesen Umstand aufmerksam geworden ist, da einerseits aus der Eigenschaft der Chloralkalien in starker Hitze bei Luftzutritt sich zu verflüchtigen, und aus der der phosphorsauren Salze mit kohlensauren Alkalien geglüht dreibasische Salze zu geben, *a priori* auf das Vorhandenseyn der Fehlerquellen, auf welche Erdmann durch Versuche zuerst aufmerksam geworden ist, sich schliefsen lassen mufste. Auch Mitscherlich [1]) in seiner Arbeit über die Asche der Hefe, so wie neuerdings H. Rose, haben auf diese Mängel der bisherigen Methode aufmerksam gemacht.

Bei meinen Untersuchungen der feuerbeständigen Bestandtheile thierischer Substanzen habe auch ich Gelegenheit gehabt, die Unbrauchbarkeit der bisher angewendeten Methode der Darstellung der Asche zu beobachten. Schon vor mehreren Jahren bemerkte ich bei der Einäscherung von Harn, dafs, als die Kohle zum gröfsten Theile verbrannt und die Salzmasse geschmolzen war, die letzten Antheile jener, eben weil sie in den Salzen eingeschmolzen vor dem freien Zutritt des Sauerstoffs der Luft geschützt wurden, sehr schwer und nur bei sehr gesteigerter Hitze zu verbrennen waren. Dabei blähte sich die Masse in Blasen auf, und sobald diese Blasen zerplatzten, verbrannte zuweilen, jedoch nur selten, der Inhalt derselben mit einem schönen gelbweifsen Lichte, unter Erzeugung von Dämpfen. Was konnte wohl anders zu dieser Erscheinung Veranlassung geben, als die Bildung von Phosphor durch Einwirkung der Kohle auf die phosphorsauren Salze der Harnasche? Da ich im Harn nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron neben phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde annehmen zu dürfen glaubte, so war ich der Meinung, ersteres müfste zu dieser Erscheinung Veranlassung gegeben haben.

Um diefs direct zu erweisen, glühte ich eine Mengung

1) Monatsbericht der Berliner Academie, 1845, S. 236.

Digitized by Google

von Kochsalz und gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit Zuckerkohle. Während die Masse vor Zusatz der Kohle selbst über der Flamme eines Spiritusgebläses ruhig schmolz, wie es schien nur Dämpfe von Kochsalz ausstofsend, fing sie sogleich an Blasen zu werfen, sobald etwas Kohle hineingebracht wurde. Doch konnte ich beim Zerplatzen dieser Blasen nicht das Entzünden des Inhalts derselben beobachten. Dafs indessen eine Zersetzung der Masse stattgefunden hatte, geht deutlich daraus hervor, dafs, als dieselbe in Salpetersäure gelöst, das Chlor aus der Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd gefällt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt wurde, nicht weifses, sondern gelbes dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd niederfiel, ein Beweis von der Gegenwart des dreibasischen phosphorsauren Natrons in der gelösten Masse. Da aber auch die ohne Zusatz von Kohle heftig geglühte Mengung von Chlornatrium und gewöhnlichem phosphorsauren Natron auf dieselbe Weise behandelt, wie jene, gleichfalls nur gelbes phosphorsaures Silberoxyd erzeugt, wie ein Versuch lehrte, so ist ungewifs, ob diese Umwandlung des zweibasischen Salzes in das dreibasische in jenem Falle auch durch Reduction der Phosphorsäure oder allein durch Aufnahme von Natron aus dem Chlornatrium veranlafst seyn möchte.

Ich machte deshalb folgende Versuche. Zuckerkohle, die mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron getränkt war, wurde über einem Spiritusgebläse anhaltend heftig geglüht. Der wäfsrige Auszug der Masse gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen rein weifsen Niederschlag, der sich in Salpetersäure vollständig auflöste. Das zweibasische phosphorsaure Natron kann also durch Glühen mit Kohle selbst bei so starker Hitze nicht in das dreibasische Salz umgewandelt werden. Es ist wohl mehr als eine Vermuthung, dafs das zweibasische phosphorsaure Kali sich eben so verhält, und ich glaube daher, dafs, wenn Erdmann, wie er in dem oben erwähnten Briefe an Liebig angegeben, eine Umwandlung desselben in dreibasisches Salz beobachtet hat, diefs nicht der Kohle zugeschrie-

Digitized by Google

ben werden darf, sondern vielleicht einer Beimengung eines kohlensauren Salzes, eines Chlormetalls oder von Kieselsäure, es müfste denn seyn, dafs bei noch stärkerer Hitze, welche bei seinen Versuchen vielleicht angewendet wurde, wirklich durch die Kohle eine Zersetzung veranlafst werden könnte.

Es fragt sich nun, was die Veranlassung war, dafs sich in den oben angeführten Fällen beim Glühen von verkohltem Harn wirklich Phosphor durch Reduction der Phosphorsäure bildete. Offenbar bleibt nur die Annahme übrig, dafs in demselben zuweilen saures phosphorsaures Natron enthalten seyn kann, welches, wie bekannt, beim Glühen mit Kohle so zersetzt wird, dafs sich Phosphor und das zweibasische Natronsalz bildet.

Jene Beobachtung veranlafste mich schon damals die Prüfung der Genauigkeit der Aschenbestimmung, wie man sie bisher ausgeführt hat, als Thema für eine Arbeit zu wählen, und namentlich eine bessere Methode dafür aufzusuchen. Durch anderweite Arbeiten abgehalten, habe ich mich ihr jedoch erst im vorigen Sommer unterziehen können. Allein schon seit jener Zeit, also schon seit mehr als zwei Jahren, ist die Einäscherung thierischer Substanzen, welche mit dem Zweck der Analyse der Asche derselben unter meiner Aufsicht in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, nach der weiter unten erwähnten Methode der Verkohlung derselben geschehen.

Diefs führe ich nicht etwa an, um mir die Priorität der Anwendung dieser Methode gegen Hrn. Prof. H. Rose anzumafsen, der bekanntlich ganz neuerdings eine Arbeit über die Untersuchung der Asche organischer Körper [1]) bekannt gemacht hat, es wäre diefs, abgesehen von ihrer Unrechtlichkeit, eine Handlung der Impietät gegen meinen hochverdienten Lehrer, deren ich nicht fähig bin, sondern ich will dadurch nur meine Berechtigung begründen, auch meine Erfahrungen über diesen Gegenstand bekannt zu machen.

Zunächst will ich meine Versuche anführen, wodurch

1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 449.

Digitized by Google

ich mich bemühte die Ungenauigkeit der bisherigen Einäscherungsmethode direct zu beweisen, und zugleich einigermaſsen die Gröſse des Fehlers auszumitteln, welche durch Anwendung derselben auf Harn veranlaſst wird.

Ich dampfte zu dem Ende zwei gewogene Portionen desselben Harns bis zur Trockne ein, und verbrannte die eine derselben nach der früheren Methode in einem gewogenen Platintiegel so vollkommen, daſs durchaus keine Spur von Kohle mehr rückständig war, worauf die Masse gewogen wurde. Die andere abgedampfte Portion des Harns wurde bei möglichst gelinder Hitze so verkohlt, daſs die verdünnte Salzsäure, womit die Kohle ausgezogen wurde, beim Filtriren nicht im mindesten gefärbt abfloſs. Die Kohle wurde mit verdünnter Salzsäure vollkommen ausgewaschen, die saure Flüssigkeit eingedampft, bei bedecktem Tiegel geglüht und gewogen. Auſserdem wurde die auf einem Filtrum gesammelte Kohle vollständig verbrannt und die Asche gewogen. Ich erhielt aber stets nur so viel derselben als bei Verbrennung des Filtrums zurückbleiben muſste, woraus hervorgeht, daſs die bei Verkohlung des Harns zurückgebliebene Kohle durch Auswaschen mit Salzsäure und Wasser vollkommen von allen feuerbeständigen Bestandtheilen befreit werden kann. Auf diese Weise erhielt ich stets mehr feuerbeständige Bestandtheile als nach der bisher üblichen Methode der Einäscherung. — 12,814 Grm. Harn gaben, nach dieser letzteren Methode eingeäschert 0,1717 Grm. oder 13,40 p.m. Asche. Dagegen lieferten 11,6565 Grm. desselben Harns nach der Methode der Verkohlung 0,1667 Grm. oder 14,30 p.m. feuerbeständige Bestandtheile. Die Differenz beträgt 0,9 p.m. des Harns, oder die gefundenen Mengen derselben verhalten sich wie 100 : 106,7.

Aus 29,193 Grm. eines anderen Harns erhielt ich 0,493 Grm. Asche, d. h. 16,89 p.m. Nach der Methode der Verkohlung geben dagegen 33,135 Grm. desselben Harns 0,588 Grm. feuerbeständiger Bestandtheile oder 17,75 p.m. Die Differenz ist 0,86 p.m. des Harns, und die gefundenen Aschenmengen verhalten sich wie 100 : 105,1.

Digitized by Google

Diese Differenz ist hinreichend bedeutend, um die Ungenauigkeit der bisher angewendeten Methode der Einäscherung darzuthun, zumal die zur Untersuchung angewendete Flüssigkeit dabei gerade nur wenig Kohle liefert, weshalb auch die vollständige Verbrennung derselben nicht so starke Hitze und so lange Zeit des Glühens erfordert, als diefs bei allen andern organischen Substanzen der Fall ist. Der Fehler bei Untersuchung *dieser* mufs daher viel bedeutender ausfallen. Man kann auch nicht einwenden, dafs etwa diese Differenz daher rühren möchte, dafs in dem einen Falle durch starkes Glühen das Wasser, welches in den phosphorsauren Alkalien mit zwei Atomen fixer Basis als basisches Wasser enthalten ist, verjagt worden wäre, während es in dem anderen Falle mit gewogen worden wäre. Denn ich habe auch in letzterem Falle die Masse so geglüht, dafs jenes basische Wasser hätte ausgetrieben werden müssen, nur bei bedecktem Tiegel, um die Verflüchtigung der Chloralkalien zu vermeiden. Andererseits könnte aber die Einwendung gemacht werden, dafs die Methode der Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile, deren Resultat ich mit denen der bisher gebräuchlichen verglichen habe, besonders aus zwei Gründen auch nicht absolut richtige Zahlen zu liefern vermöchte. Erstens könnte man sagen, wäre es möglich, dafs die Salzsäure, welche zum Ausziehen der Kohle dient, eine schwächere Säure, welche darin enthalten wäre, austreiben möchte, dann aber könnte sich ein phosphorsaures Salz mit drei Atomen fixer Basis in der zu verkohlenden Substanz befinden, welches durch Einwirkung der Salzsäure in ein phosphorsaures Salz mit zwei Atomen derselben und einem Atom Wasser und in ein Chlormetall zerlegt werden müfste.

Gegen ersteren Einwand bemerke ich, dafs unter den durch Salzsäure verdrängbaren Säuren nur die Kohlensäure, Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure es sind, welche in verkohlten thierischen Substanzen vorkommen können, oder besser, bei der Verkohlung derselben aus ihnen gebildet werden können. Beim Zusatz von Salzsäure zu jener Kohle

Digitized by Google

aus Harn, habe ich aber niemals auch nur eine Spur von Gasentwicklung oder einen Geruch nach Bleisäure bemerkt, obgleich ich meine Aufmerksamkeit ganz besonders darauf richtete. Es war daher in dem vorliegenden Falle kein Salz dieser Säuren in der Asche vorhanden.

Auf die zweite Einwendung habe ich zu erwidern, daſs diejenigen phosphorsauren Salze mit drei Atomen fixer Basis, welche durch Salzsäure in phosphorsaure Salze mit zwei Atomen derselben und mit einem Atom Wasser verwandelt werden, und welche in dem vorliegenden Falle vorkommen können, auch durch Kohlensäure schon dieselbe Veränderung erleiden. Da nun im thierischen Körper, sey er lebend oder todt, stets Kohlensäure im Ueberschuſs vorhanden ist, so können diese phosphorsauren Salze darin auch nicht anders sich vorfinden, als in Form derer, die auf ein Atom der Säure zwei Atome der fixen Baxis und ein Atom basischen Wassers enthalten. Sie können also durch Salzsäure nicht mehr verändert werden. Von dem phosphorsauren Kali und Natron mit drei Atomen fixer Basis ist es bekannt, daſs sie durch Kohlensäure in Salze mit zwei Atomen derselben und einem Atom Wasser, und in kohlensaures Kali und Natron zerlegt werden. Weiter kann auch die Einwirkung der Salzsäure auf dieselben nicht gehen, wenn sie mit ihr zur Trockne abgedampft und schwach geglüht werden. Der phosphorsaure Kalk dagegen hat eine solche Neigung als ein basisches Salz (nach Berzelius $\dddot{P}^3 \dot{C}a^8$) sich abzusondern, daſs seine Lösung in Salzsäure, wenn sie zur Trockne abgedampft wird, ihn stets in demselben Zustande zurückläſst, in dem er sich vorher befand. Ist er also als das Salz, von der Formel $\dddot{P}^3 \dot{C}a^8$ im thierischen Körper enthalten, was kaum anders möglich ist, da die weniger basischen Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde nur in sauren Flüssigkeiten bestehen können, da namentlich die Verbindung, in welcher auf ein Atom Säure nur zwei Atome der Basis enthalten sind, nach Berzelius selbst eine *concentrirte* Lösung von Chlorcalcium in der Wärme so zerlegt, daſs Salzsäure frei wird, und daſs

Digitized by Google

jenes basische Salz sich bildet, so ist klar, dafs man ihn in der mit Salzsäure ausgezogenen, zur Trockne abgedampften und schwach geglühten Masse in eben demselben Sättigungsgrade wieder erhält. Was nun die phosphorsaure Talkerde anbetrifft, so kommt sie nach den bisherigen Untersuchungen, wie namentlich Berzelius annimmt, als die Verbindung mit einem Atom basischen Wassers und zwei Atomen Magnesia in dem Thierkörper vor. Es ist klar, dafs diese Verbindung durch Salzsäure nicht verändert werden kann, wenn man sie mit ihr zur Trockne abdampft und schwach glüht.

Ein dritter Einwand aber ist wichtiger und einflufsreicher. Wäre nämlich im Harn ein Salz einer feuerbeständigen Basis mit einer organischen Säure vorhanden, so würde beim Verkohlen zunächst ein kohlensaures Salz dieser Basen erzeugt werden, welches wiederum bei der angewendeten Hitze durch das phosphorsaure Natron mit zwei Atomen fixer Basis so zerlegt werden könnte, dafs unter Entwicklung von Kohlensäure das dreibasische Natronsalz sich bildete. In der That habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt, dafs wenn das gewöhnliche phosphorsaure Natron ($\dddot{P}\dot{N}a^2 + \dot{H}$) mit kohlensaurem Natron bis zu derjenigen Temperatur erhitzt wird, bei welcher die Verkohlung des Harns bei den oben erwähnten Versuchen bewirkt wurde, sich dreibasisches phosphorsaures Natron bildet, welches mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag giebt, während jenes Natronsalz für sich bis zu derselben Temperatur erhitzt ganz in zweibasisches Salz umgewandelt wird, also mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag giebt. In jenem Falle würde dann die Salzsäure, welche zur Auflösung der verkohlten Portion des Harns diente, wieder zweibasisches Salz hergestellt haben, während sich Chlornatrium bildete. In dem Falle dagegen, wo der Harn sogleich vollkommen eingeäschert wurde, mufste natürlich das dreibasische phosphorsaure Natron unverändert bleiben. Wenn daher wirklich bei Einäscherung oder Verkohlung des Harns etwas phosphorsaures Alkali-

Digitized by Google

salz mit drei Atomen fixer Basis sich gebildet hätte, so würde bei vollständiger Einäscherung desselben, abgesehen von den anderen Fehlerquellen, denen diese Methode unterworfen ist, so viel weniger an feuerbeständigen Bestandtheilen erhalten werden müssen, als bei Anwendung der anderen Methode der Bestimmung derselben, als die Differenz derjenigen Quantität Chlor einerseits, und der Summe derjenigen Kohlensäure und Sauerstoffmenge andererseits beträgt, die sich mit derjenigen Menge Natrium verbinden können, welche zu dem zweibasischen Natronsalz hinzugetreten war, und so Veranlassung zur Bildung von etwas des dreibasischen Salzes gegeben hatte.

Um nun zu sehen, ob dieser Fall beim normalen Harn eintritt, dampfte ich Harn, der durch Ammoniak von den phosphorsauren Erdsalzen möglichst befreit war, in einer Platinschale zur Trockne ein und verkohlte die rückständige Masse. Die Kohle zog ich dann mit Salpetersäure aus, schlug das Chlor aus der Lösung durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd nieder, und setzte zu der filtrirten Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak hinzu, bis der Niederschlag des phosphorsauren Silberoxyds auch nach dem Umschütteln beständig wurde. Bei mehreren so angestellten Versuchen erhielt ich stets einen weifsen, nie einen rein gelben Niederschlag. Allein ein leiser Stich in's Gelbliche war an demselben nicht zu verkennen. Es war zweifelhaft, ob derselbe der geringen Menge dreibasischen phosphorsauren Kalks seinen Ursprung verdankt, welche durch Ammoniak aus dem Harn nicht hatte abgeschieden werden können, oder ob wirklich ein Natronsalz einer organischen Säure im Harn Veranlassung zur Bildung von etwas des dreibasischen phosphorsauren Natrons gegeben hatte.

Um hierüber zur Gewifsheit zu kommen, stellte ich folgende Versuche an. Zwei gewogene Mengen desselben Harns wurden verkohlt, die eine Portion mit Wasser, die andere mit Salzsäure vollständig ausgezogen, jene sogleich nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, diese dagegen erst zur Trockne einge-

Digitized by Google

dampft, wobei die beim Glühen gebildete zweibasische Phosphorsäure wieder in die dreibasische Modification umgewandelt wird, der Rückstand schwach geglüht, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen, und die in Wasser und etwas Salpetersäure wieder gelöste Masse mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Mengen des niedergeschlagenen Chlorsilbers in Procenten ausgedrückt, mufsten vollkommen gleich seyn, wenn nur dreibasische phosphorsaure Kalkerde zu der gelben Nüance des in den vorher angeführten Versuchen gefällten weifsen phosphorsauren Silberoxyds Veranlassung gewesen wäre. Sie müfste bei letzterem Versuche gröfser seyn als bei ersterem, wenn wirklich etwas dreibasisches phosphorsaures Natron in dem verkohlten Harn enthalten war, da dieses durch die Salzsäure in Chlornatrium und gewöhnliches phosphorsaures Natron zersetzt worden seyn mufste. Die Versuche selbst haben folgendes Resultat ergeben:

I. 22,729 Grm. Harn wurden abgedampft, verkohlt, die kohlige Masse mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es fielen 0,252 Grm. Chlorsilber nieder. Diefs entspricht 0,0622 Grm. oder 2,74 p. m. Chlor. — 32,287 Grm. desselben Harns lieferten, als die nach dem Verkohlen rückständige Masse mit Salzsäure ausgezogen, und aus den zur Trockne gebrachten und schwach geglühten gelösten Stoffen das Chlor mit demselben Reagens abgeschieden wurde, 0,3583 Grm. Chlorsilber. Diese enthalten 0,0884 Grm. Chlor, was 2,74 p.m. des Harns ausmacht.

II. 26,8815 Grm. Harn eines anderen Individuums lieferten, wenn die verkohlte Masse mit Wasser ausgezogen wurde, 0,715 Grm. Chlorsilber. Diefs entspricht 0,1764 Grm. oder 6,56 p. m. Chlor. — 30,8605 Grm. desselben Harns wurden verkohlt, die Kohle mit Salzsäure ausgezogen und die Flüssigkeit abgedampft. Die rückständige schwach geglühte Salzmasse lieferte 0,8165 Grm. Chlorsilber. Sie enthielt also 0,2014 Grm. oder 6,53 p. m. des angewendeten Harns an Chlor.

Digitized by Google

Die Mengen des auf so verschiedene Art erhaltenen Chlors stimmen also auf eine überraschende Weise zusammen. Man könnte aber einwenden, dafs diese Uebereinstimmung nur zufällig sey, da nach den weiter oben angegebenen Versuchen beim Glühen eines Gemenges von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit Chlornatrium dreibasisches phosphorsaures Natron erhalten wird. Allein ich habe mich durch andere Versuche überzeugt, dafs diefs nur bei Anwendung sehr starker Hitze der Fall ist, dafs dagegen dieses bis zu schwacher Rothgluht erhitzte Gemenge nach Abscheidung des Chlors einen rein weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd giebt, also reines zweibasisches phosphorsaures Natron enthält.

Diese Versuche beweisen klar und deutlich, dafs die Ursache der gelblichen Nüance des in den vorher angeführten Versuchen erhaltenen phosphorsauren Silberoxyds nicht in der Anwesenheit von phosphorsaurem Natron mit drei Atomen der fixen Basis in dem verkohlten Harn zu suchen ist, und es bleibt nichts übrig, als jene Färbung durch die geringe Menge phosphorsaurer Kalkerde mit drei Atomen Basis, welche einerseits nicht durch Ammoniak gefällt, andererseits aber durch Abdampfen und Glühen mit Salzsäure nicht in Chlorcalcium und phosphorsaure Kalkerde mit 2 At. Basis zerlegt werden kann, zu erklären.

Allein noch ein anderer für die Kenntnifs der Constitution des Harns höchst wichtiger Schlufs läfst sich aus den Resultaten meiner Versuche ziehen, der zwar eigentlich mit diesem Aufsatze nicht in directem Zusammenhange steht, der mir jedoch so wichtig scheint, dafs ich diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen will, seiner zu erwähnen. Da nämlich die Mengen Chlor, welche ich bei obigen Versuchen erhielt, vollkommen gleich waren, sie aber nicht hätten gleich seyn können, wenn eine organische Säure, gebunden an eine feuerbeständige Basis, in dem Harn enthalten wäre, weil sich dann bei der zur Verkohlung angewendeten Hitze ein phosphorsaures Salz mit drei Atomen derselben hätte bilden müssen, welches durch Salzsäure in

Digitized by Google

Chlormetall und zweibasisches phosphorsaures Salz hätte zerlegt werden müssen, so folgt daraus mit Bestimmtheit, dafs der normale Harn kein aus einer feuerbeständigen Basis und einer organischen Säure bestehendes Salz enthält. Nur ein Einwand liefse sich noch machen, dafs nämlich saures phosphorsaures Salz in diesem Harn enthalten gewesen wäre, und dafs dieses nicht genug kohlensaures Alkali nach der Verkohlung vorgefunden hätte, um das dreibasische Salz zu bilden, sondern dafs es nur in das zweibasische übergeführt worden wäre. Allein da der zu jenen Versuchen benutzte Harn im frischen Zustande nur eine so schwach saure Reaction zeigte, dafs dieselbe nur der darin enthaltenen freien Harnsäure und Hippursäure zugeschrieben werden durfte, und andererseits nur Spuren von Ammoniak enthielt, so möchte jener Einwand wohl keine Anwendung finden dürfen.

Nachdem so die Ungenauigkeit der bisherigen Methode der Aschenbestimmung, die schon aus theoretischen Gründen vorausgesetzt werden mufste, auch experimentell nachgewiesen war, versuchte ich zunächst, ob nach jener Methode der Verkohlung einigermafsen übereinstimmende Resultate erhalten werden können.

Zu dem Ende wurden verschiedene Mengen desselben Harns verkohlt, die Kohle mit Salzsäure ausgezogen und die saure Flüssigkeit abgedampft und bei bedecktem Tiegel bis zu derselben Temperatur erhitzt, bei welcher die Verkohlung stattgefunden hatte.

So erhielt ich aus 16,500 Grm. Harn 0,2657 Grm. feuerbeständiger Bestandtheile, d. h. 16,10 p. m. 23,51 Grm. desselben gaben dagegen 0,3815 Grm. feuerbeständiger Stoffe, also 16,23 p. m. Die Differenz beträgt nur 0,13 p. m., übersteigt also nicht die Höhe des Fehlers, welchem jeder Versuch unterliegt.

Bei einem zweiten Versuche gaben 40,460 Grm. eines anderen Harns 0,4356 Grm. und 29,793 Grm. desselben 0,325 Grm. feuerbeständiger Bestandtheile. Diefs beträgt 10,77 p. m. und 10,84 p. m. Die Differenz ist 0,07 p. m.

Digitized by Google

Ein dritter Versuch gab endlich ganz ähnliche Resultate; 20,084 Grm. Harn lieferten 0,2923 Grm., 17,7028 Grm. desselben Harns 0,2572 Grm. feuerbeständiger Bestandtheile. Diefs entspricht 14,55 und 14,53 p. m. Die Differenz beträgt hier nur 0,02 p. m.

Bei allen diesen Versuchen verbrannte ich die Kohle, welche auf dem Filtrum zurückgeblieben war, erhielt aber nie mehr Asche, als das Filtrum, für sich verbrannt, hätte zurücklassen müssen.

Wenn durch diese Versuche erwiesen ist, dafs nach der angegebenen Methode stets dieselbe Menge feuerbeständiger Bestandtheile erhalten wird, so ist dadurch freilich noch nicht aufser Zweifel gesetzt, ob bei Anwendung derselben zur Herstellung der Asche thierischer Substanzen, abgesehen davon, dafs sie in der bisher angeführten Weise nur bei solchen Anwendung findet, welche bei ihrer Verkohlung keine kohlensauren Salze zurücklassen, auch wirklich sämmtliche feuerbeständige Stoffe im Rückstande bleiben.

Ehe ich zur Beurtheilung derselben nach der bezeichneten Richtung übergehe, kann ich nicht unterlassen zunächst zu besprechen, was denn eigentlich bei Aschenbestimmungen bezweckt werden mufs. Käme es darauf an, nur die Asche zu bestimmen, d. h. dasjenige zu bestimmen, was nach Zerstörung der organischen Substanzen und nach vollständiger Verbrennung aller ausgeschiedenen Kohle zurückbleibt, so wäre es unnütz und selbst zweckwidrig eine andere Methode der Einäscherung anzuwenden, als die bisher benutzte. Allein der nächste Zweck der Aschenbestimmungen mufs zweifelsohne der seyn, diejenigen Bestandtheile der organischen Körper, welche, wenn sie auch in ihnen wesentlich sind, dennoch gleichfalls in der unorganischen Natur vorkommen, und die aufserhalb des thierischen Körpers durchaus den Charakter unorganischer Verbindungen an sich tragen, die namentlich in ihrer Zusammensetzung vollkommen dem Gesetz der Binarität folgen, von denen möglichst unverändert und möglichst vollständig zu isoliren, welche der organischen Welt angehören. Wollte

Digitized by Google

man sagen, die feuerbeständigen Bestandtheile der organischen Körper zu bestimmen muſs ihr Endzweck seyn, so verlangt dieſs eine scharf bestimmte und scharf begränzende Definition des Wortes feuerbeständig. Diese zu geben, ist aber nicht möglich. Denn ein Stoff, der, für sich erhitzt, selbst bei der stärksten Hitze, die man hervorbringen kann, durchaus nicht verflüchtigt zu werden vermag, kann zum Theil oder ganz verloren gehen, wenn er, mit einem andern gemengt, geglüht wird. Andererseits aber giebt es Stoffe, deren Verdampfungspunkt so nahe an der Temperatur liegt, welche nöthig ist, um organische Substanzen vollkommen zu verbrennen, daſs sie bei dieser Operation zum Theil verflüchtigt werden können. Soll man diese nun zu den feuerbeständigen oder zu den flüchtigen Stoffen zählen? Beide erwähnte Umstände treten nun bei Aschenbestimmungen thierischer Substanzen ein. Die phosphorsauren und schwefelsauren Salze, welche, für sich geglüht, durchaus nicht flüchtig sind, veranlassen eine Gewichtsverminderung, wenn sie mit Kohle und kohlensaurem oder Chlor-Alkali geglüht werden, und die Chloralkalien werden bekanntlich bei der Temperatur, welche zur Einäscherung thierischer Substanzen erfordert wird, wenn die Luft freien Zutritt hat, obgleich nicht ganz leicht verflüchtigt.

Es ist daher klar, daſs man den wesentlichsten Zweck bei Aschenbestimmungen, nämlich die Abscheidung der eigentlichen unorganischen, d. h. nach dem strengsten Binaritätsgesetz zusammengesetzten Stoffe so zu bewerkstelligen, daſs dabei kein Verlust und keine Veränderung derselben stattfinden kann, nach der dazu bisher angewendeten Methode nicht zu erreichen vermag.

Wenn ich nun, um dieſs vollständiger zu bewerkstelligen, gleichfalls die Methode der Verkohlung vorschlage, muſs ich zunächst auf die Arbeit von H. Rose [1]) Rücksicht nehmen. Es fragt sich nämlich, ob bei Anwendung derselben erstens alle Bestandtheile der organischen Substanzen, welche den Charakter der unorganischen Körper an

1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 449.

Digitized by Google

sich tragen, wirklich gewonnen werden, zweitens ob sie dadurch in möglichst unverändertem Zustande erhalten werden.

Die erste Frage hat H. Rose schon bejahend beantwortet, und ich brauche mich hier nur auf seine Autorität zu beziehen. Nur in einer Beziehung kann ich ihm nicht ganz beistimmen. Wird nämlich eine Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons mit einer Lösung von kohlensaurem Natron abgedampft und der Rückstand bis zu der möglichst niedrigen Temperatur erhitzt, bei welcher die vollständige Verkohlung organischer Substanzen erreicht werden kann, so giebt, wie ich schon weiter oben angeführt habe, die in Salpetersäure gelöste Masse nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und einer hinreichenden Quantität Ammoniak nicht einen weifsen, sondern einen gelben Niederschlag. Da die Temperatur, welcher die Masse ausgesetzt werden mufs, 300° übersteigt, so mufs das gewöhnliche phosphorsaure Natron dabei in das zweibasische Salz umgewandelt werden, und in der That, wenn jenes Natronsalz ohne Zusatz von kohlensaurem Natron bis zu jener Temperatur erhitzt wird, so giebt die Lösung der Masse mit salpetersaurem Silberoxyd einen rein weifsen Niederschlag. Dafs derselbe gelb wird, sobald kohlensaures Natron mit demselben gemischt erhitzt wird, beweist, dafs sich durch Einwirkung dieses das dreibasische Salz bildet, und diefs kann nicht ohne Verlust an Kohlensäure geschehen. Nach H. Rose's Methode der Analyse der feuerbeständigen Bestandtheile organischer Substanzen erhält man also etwas weniger an Kohlensäure als den organisch sauren Salzen mit feuerbeständiger Basis entspricht, welche in der verkohlten Substanz vorhanden waren. Ich werde weiter unten anführen, wie ich diesen Fehler zu vermeiden gesucht habe.

Die zweite Frage, ob nämlich die feuerbeständigen Bestandtheile der organischen Substanzen bei Anwendung dieser Methode auch in *möglichst* unverändertem Zustande erhalten werden, kann wenigstens im Vergleich zu der bisher angewendeten wohl mit Ja beantwortet werden. Das

Digitized by Google

indessen läfst sich nicht behaupten, dafs die so hergestellten feuerbeständigen Bestandtheile wirklich in der organischen Substanz in denselben Verbindungsformen enthalten waren, als sie in der verkohlten Masse sich befinden. Denn H. Rose macht es in der schon citirten Arbeit höchst wahrscheinlich, dafs dieselben, wenigstens zum Theil, ähnlich, wie das Eisen im Blutfarbstoff enthalten ist, wesentliche Bestandtheile eigenthümlicher organischer Substanzen ausmachen, die erst bei der Temperatur, bei welcher die Verkohlung stattfindet, sich zu rein unorganischen Verbindungen gruppiren. Ist dem wirklich so, so kann überhaupt von einer Darstellung derjenigen Verbindungen, die schon als unorganische, das heifst, als nach dem strengsten Binaritätsgesetz zusammengesetzte, im Körper präexistiren, gar nicht die Rede seyn, und es mufs dann der Endzweck der Aschenanalysen am Ende der werden, die Quantitäten aller in einer organischen Substanz enthaltenen Elemente zu bestimmen, mit Ausnahme des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs. Da jene Ansicht aber bis jetzt nur als eine Möglichkeit von H. Rose hingestellt ist, und er selbst zugiebt, dafs ihre Richtigkeit oder Unrichtigkeit erst durch eine grofse Reihe von Untersuchungen erwiesen werden kann, so will ich in diesem Aufsatze noch die alte Art der Betrachtungsweise der Aschen bestehen lassen, und es ist daher die Methode der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile derselben, welche in dem Folgenden enthalten ist, noch darauf gegründet.

Ich gehe nun dazu über, die Methode zu beschreiben, welche ich für die Untersuchung der kohligen Masse, welche nach der von H. Rose zuerst beschriebenen Methode der Verkohlung organischer Substanzen erhalten wird, vorzuschlagen mir erlaube. Zuerst werde ich von dem Fall sprechen, wenn in der organischen Substanz weder Kohlensäure noch organisch saure Salze mit feuerbeständiger Basis enthalten sind, was namentlich beim normalen Harn stattfindet. Die Untersuchung ist in diesem Falle um vieles einfacher und leichter. Man digerirt jene kohlige Masse mit

Digitized by Google

mit verdünnter Salzsäure, filtrirt ab und wäscht die Kohle gut aus. Sie so weit auszuwaschen, bis das Waschwasser nicht mehr eine Spur von Chlor enthält, ist, wenn nicht unmöglich, so doch aufserordentlich langwierig, worauf schon H. Rose aufmerksam gemacht hat. Man wäscht daher nur so lange mit heifsem Wasser aus, bis eine etwas gröfsere Menge des Waschwassers nur einen geringen Rückstand beim Verdunsten zurückläfst. Dann trocknet man die Kohle, und verbrennt dieselbe auf die von H. Rose in dem oft erwähnten Aufsatze, S. 458, angegebene Weise in einem Porcellantiegel durch einen Strom von Sauerstoffgas. Die so erhaltene Asche wird zu der salzsauren Flüssigkeit hinzugefügt und mit zur Trockne gebracht, schwach geglüht und gewogen. Die Menge des Rückstandes giebt direct die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile an, welche in der Substanz enthalten sind.

Obgleich in dem Früheren schon die Gründe für die Genauigkeit dieser Methode der Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile enthalten sind, so will ich doch hier dieselben noch einmal geordnet zusammenstellen. Es sind nur zwei Fälle möglich; entweder ist ein Verlust bei dieser Methode nicht zu vermeiden, oder man erhält bei Anwendung derselben zu viel an feuerbeständigen Bestandtheilen. Der Verlust, welcher bei Anwendung der Methode der vollkommenen Einäscherung organischer Substanzen, wie oben bewiesen, nicht zu vermeiden ist, kann nach dieser Methode nicht stattfinden, wie schon H. Rose ausführlich entwickelt hat. Bei der dabei angewendeten Hitze kann weder ein Chloralkali verflüchtigt werden, noch ein phosphorsaures Salz, selbst bei Gegenwart der Kieselsäure, durch Reduction der Phosphorsäure mittelst der Kohle einen Gewichtsverlust erleiden, noch endlich ein phosphorsaures Salz durch Einwirkung auf das vorhandene Chloralkali unter Austreibung von Chlorwasserstoffsäure in ein basischeres Salz umgewandelt werden.

Aber auf der anderen Seite kann man durch Anwendung der Salzsäure bei Extraction der verkohlten Masse

keinen Gewichtszuwachs der Masse veranlassen, da erstens keine Säure in der Asche enthalten ist, welche durch diese Säure ausgetrieben würde, und keine freie Basis, an welche gebunden dieselbe in der schwach geglühten Masse zurückbleiben könnte; denn wir haben es für jetzt nur mit den Fällen zu thun, in welchen kein kohlensaures und kein organisch saures Salz einer fixen Basis in der organischen Substanz enthalten ist. Wäre Eisenoxyd in der Asche enthalten, so würde freilich ein kleiner Fehler durch Bildung von Eisenchlorid veranlafst werden können. Dieses findet sich jedoch in solchen organischen Substanzen, deren Kohle keine kohlensauren Salze enthält, gar nicht oder nur in höchst unbedeutender Menge vor, so dafs man auch hiedurch nicht die Möglichkeit eines Fehlers anzunehmen veranlafst werden kann, auch wenn man nicht wüfste, dafs Eisenchlorid, was sich hier bilden müfste, beim Erhitzen an der Luft in Chlor und Eisenoxyd zersetzt wird. Dann aber kann auch nicht durch Umwandlung von basischen oder neutralen Phosphaten in neutrale oder saure, unter Bildung von Chlormetallen, ein Gewichtszuwachs der Asche veranlafst werden; denn da in den lebenden Organismen stets Kohlensäure im freien Zustande enthalten ist, so werden diejenigen phosphorsauren Salze, welche drei Atome fixer Basis enthalten, und die durch jene Säure in kohlensaures Salz und dasjenige phosphorsaure Salz umgewandelt werden können, welches auf ein Atom der Säure zwei Atome der Basis und ein Atom Wasser enthalten, im Organismus gar nicht bestehen können. Die Salzsäure vermag nun, wie ich weiter oben zum Theil auch durch neue Versuche mit Harnasche dargethan habe, wenn sie mit phosphorsauren Salzen zur Trockne abgedampft und der Rückstand schwach geglüht wird, diesen Salzen nur eben so viel Basis zu entziehen, als die Kohlensäure, sie kann daher die in organischen Körpern enthaltenen nicht weiter verändern. Selbst die Bildung eines pyrophosphorsauren Alkalisalzes bei der Verkohlung kann diese Methode nicht ungenau machen, wenn es auch durch Salzsäure in saures pyrophosphorsau-

Digitized by Google

res Salz und ein Chloralkali zersetzt wird; denn beim Abdampfen der sauren Flüssigkeit mufs jedenfalls die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umgewandelt werden.

Die Untersuchung der Gesammtmasse der so erhaltenen feuerbeständigen Bestandtheile geschieht nun auf folgende Weise. Man theilt die Masse, nachdem man sie zerrieben hat, in zwei Theile, die natürlich gewogen werden müssen, löst den einen zunächst in etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser auf, und filtrirt die klare Flüssigkeit von dem etwa Ungelösten ab. Die saure Auflösung wird mit salpetersaurem Silberoxyd vollständig gefällt, und das so abgeschiedene Chlorsilber auf die bekannte Weise bestimmt. Nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Silbers durch Salzsäure wird die Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt, und aus der Quantität des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge der Schwefelsäure bestimmt.

Der andere Theil der Masse wird mit Salzsäure ausgezogen, das Ungelöste abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Es wird als Kieselsäure in Rechnung gebracht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird, zur möglichsten Entfernung der freien Säure und um die Umwandlung der durch das Glühen der Masse vielleicht gebildeten Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Phosphorsäure zu bewirken, bis fast zur Trockne abgedampft, worauf die phosphorsauren Erdsalze, nach Hinzufügung von etwas Wasser, durch einen Ueberschufs von Ammoniak gefällt werden. Es schlägt sich die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, und der gröfste Theil des phosphorsauren Kalks und alles vorhandene phosphorsaure Eisenoxyd nieder. Durch Zusatz von Essigsäure löst sich alles wieder auf, mit Ausnahme des phosphorsauren Eisenoxyds; zuweilen bleibt auch etwas phosphorsaurer Kalk ungelöst. Sollte noch Pyrophosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten seyn, so würde auch pyrophosphorsaurer Kalk in Essigsäure ungelöst bleiben. Man mufs daher besondere Sorgfalt auf Umwandlung jener Säure in die gewöhnliche Modification derselben verwenden. Was

9 *

Digitized by Google

sich in Essigsäure nicht gelöst hat, wird abfiltrirt, geglüht und gewogen. Darauf löst man es wieder in wenig Salzsäure, und setzt etwas Schwefelsäure und etwa zwei Volumina Alkohol hinzu. War auch phosphorsaurer Kalk in der Essigsäure ungelöst geblieben, so wird hiedurch der Kalk als schwefelsaures Salz gefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol, glüht und wägt ihn. Aus den so gefundenen Daten läfst sich nun die Zusammensetzung des in Essigsäure ungelöst gebliebenen und geglühten Niederschlags berechnen, wenn die Zusammensetzung des darin enthaltenen phosphorsauren Kalks bekannt ist. Dafs derselbe nach der Formel $\overset{:\cdot:}{P}\,\dot{C}a^{2}$ zusammengesetzt seyn mufs, soll in einer späteren Abhandlung gezeigt werden. Aus dem durch Essigsäure sauren Filtrat wird durch reine Oxalsäure die Kalkerde vollständig ausgeschieden. Nachdem man diese abfiltrirt hat, fällt man die Magnesia durch Ammoniak. Sie fällt vollständig nieder, wenn hinreichend Phosphorsäure vorhanden war. Sie wird abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, und auf die bekannte Weise geglüht und gewogen. In der Flüssigkeit, welche von diesem Niederschlage abfiltrirt worden ist, ist noch Kali, Natron, und entweder Phosphorsäure oder Magnesia, oder keins von beiden zu bestimmen. In den allermeisten Fällen jedoch, bei Untersuchung thierischer Substanzen wohl immer, bei Pflanzenanalysen gewifs meistens, ist alle Magnesia gefällt worden, und noch überschüssige Phosphorsäure vorhanden.

Es kommt daher darauf an, aus der Flüssigkeit, die nun noch Phosphorsäure, Kali und Natron enthält, die Phosphorsäure abzuscheiden. Offenbar wäre es am bequemsten, wenn es gelänge, sie auf einem anderen Wege als durch Zusatz eines Talkerdesalzes zu veranlassen, eine unlösliche Verbindung einzugehen, und ich bemühte mich daher eine Methode aufzufinden, wodurch dieser Zweck erreicht werden könnte. Zunächst versuchte ich die schon von Mitscherlich entdeckte Unlöslichkeit des phosphorsauren Bleioxyds in Essigsäure zu dieser Scheidung zu benutzen, und

Digitized by Google

ich bin in der That endlich nach verschiedenen vergeblichen Versuchen dazu gelangt, die Methode aufzufinden, nach welcher man verfahren mufs, um auf diesem Wege alle Phosphorsäure niederzuschlagen.

Zunächst stand mir die Erfahrung von Brett [1]) entgegen, welcher fand, dafs phosphorsaures Bleioxyd in kalter Salmiaklösung auflöslich sey, und es mufste daher zunächst untersucht werden, ob diese Auflöslichkeit einen bedeutenden Fehler veranlassen könne. Ich stellte mir deshalb jenes Salz nach der von Berzelius angegebenen Vorschrift aus Chlorblei und phosphorsaurem Bleioxyd dar, und brachte es noch feucht in eine concentrirte Salmiaklösung. Nachdem diefs Gemenge so mehrere Stunden gestanden hatte, während welcher Zeit es häufig umgeschüttelt worden war, wurde filtrirt und zum Filtrat Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, durch eine höchst geringe Menge von Schwefelblei, welche allmälig, nur wenige Flocken bildend, zu Boden fiel. Eine so geringe Auflöslichkeit des phosphorsauren Salzes, selbst in concentrirter Salmiaklösung, konnte unmöglich einen bedeutenden Fehler der Bestimmung der Phosphorsäure veranlassen, namentlich da, wenn ich der Analyse des phosphorsauren Bleioxyds von Berzelius folge, nicht einmal der vierte Theil des gelösten Salzes auf Rechnung der Phosphorsäure fällt. Aus dem im nächsten Heft dieser Annalen enthaltenen Aufsatze über diesen Gegenstand wird man jedoch ersehen, dafs der Gehalt desselben an dieser Säure noch weit geringer ist, dafs er nur wenig mehr als 15 Proc. beträgt.

Ich schritt daher jetzt zur Prüfung der Methode selbst. Es wurde eine gewogene Menge reinen, schwach geglühten phosphorsauren Natrons, welches also nach der Formel $\dddot{P}\,Na^2$ zusammengesetzt war, in etwas Salzsäure gelöst, mit Ammoniak die Flüssigkeit übersättigt, und nun Essigsäure bis zur entschieden sauren Reaction hinzugefügt. Der durch Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem

1) Journal für practische Chemie, Bd. 10, S. 263.

Digitized by Google

Bleioxyd mit der Vorsicht erzeugte Niederschlag, daſs man einen zu groſsen Ueberschuſs des Bleisalzes, welcher die Abscheidung von Chlorblei hätte veranlassen können, vermied, wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, und mit der bei allen Bleioxydsalzen nothwendigen Vorsicht geglüht und gewogen.

Anfänglich setzte ich das salpetersaure Bleioxyd zu der kalten Flüssigkeit. Da ich aber bemerkte, daſs der so erzeugte Niederschlag des phosphorsauren Salzes leicht durch's Filtrum ging, so erhitzte ich die Flüssigkeit bei den späteren Versuchen vor Zusatz des Bleisalzes und auch noch längere Zeit nach Erzeugung des Niederschlags bis fast zum Kochen, lieſs sie etwas abkühlen und filtrirte dann erst ab. Auf diese Weise läſst sich jener Unannehmlichkeit leicht vorbeugen.

So erhielt ich aus 0,4567 Grm. phosphorsauren Natrons 1,020 Grm. des geglühten phosphorsauren Bleioxydsalzes. Ferner gaben 0,289 Grm. des Natronsalzes 0,6475 Grm. phosphorsaures Bleioxyd.

Wäre dieses so erhaltene Bleisalz von der Formel $\dddot{P}Pb^2$ gewesen, so würden die gefundenen Zahlen auf einen procentischen Gehalt des Natronsalzes von 54,13 und 54,29 schlieſsen lassen. Wäre es dagegen nach der Formel $\dddot{P}Pb^3$ zusammengesetzt gewesen, so muſste danach das Natronsalz 39,26 und 39,38 Proc. Phosphorsäure enthalten. Nach der Theorie enthält es aber 53,30 Proc.

Die Uebereinstimmung der Resultate unter sich brachte mich auf den Gedanken, es möchte die Anwendung des Natronsalzes Veranlassung der Abweichung derselben von der Theorie seyn. Bei dem folgenden Versuche, der ganz eben so angestellt wurde, wie die oben angeführten, wendete ich daher statt dessen das Magnesiasalz von der Formel $\dddot{P}Mg^2$ an, welches nach starkem Glühen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde zurückbleibt.

Aus 0,1497 Grm. dieses Salzes erhielt ich 0,442 Grm. phosphorsaures Bleioxyd. Wäre dieses nach der Formel $\dddot{P}Pb^2$ zusammengesetzt, so entspräche die gefundene Menge

Digitized by Google

des Bleisalzes einem procentischen Gehalt des Magnesiasalzes an Phosphorsäure von 71,54. Wäre dagegen seine Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}Pb^3$, so müfste dieses 51,90 Proc. Säure enthalten. Das Magnesiasalz enthält aber bekanntlich 63,33 Proc. Phosphorsäure.

Dieses Resultat brachte mich auf den Gedanken, dafs die Anwesenheit der Pyrophosphorsäure in den zu dem Versuche benutzten phosphorsauren Salzen die Veranlassung zu jenen Abweichungen der Versuche von der Theorie gegeben haben möchte.

Bei dem folgenden Versuche schmelzte ich daher die gewogene Menge des Magnesiasalzes mit kohlensaurem Natron, um die Pyrophosphorsäure dadurch in die dreibasische Säure umzuwandeln. Mit der geschmolzenen Masse wurde dann eben so verfahren, wie bei den eben erwähnten Versuchen.

So erhielt ich aus 0,2414 Grm. des Magnesiasalzes 0,898 Grm. phosphorsaures Bleioxyd. Wäre diefs nach der Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}Pb^3$ zusammengesetzt, so würde daraus auf einen Gehalt des Magnesiasalzes an Phosphorsäure von 65,37 Proc. zu schliefsen seyn. Es enthält aber nur 63,33 Proc.

Alle diese Versuche schreckten mich, obgleich sie zu keinem genügenden Resultate führten, dennoch noch nicht ab, sie weiter fortzusetzen. Im Gegentheil schien es mir interessant den Grund auszumitteln, welcher Veranlassung gewesen seyn möchte, dafs ich bei dem letzten Versuche *mehr* phosphorsaures Bleioxyd erhielt, als ich hätte erhalten müssen, wenn das reine dreibasische Salz niedergefallen wäre. Zu dem Ende stellte ich den zuletzt erwähnten Versuch noch einige Male an, untersuchte aber das geglühte phosphorsaure Bleioxyd auf seinen Gehalt an Bleioxyd, indem ich es wieder in Salpetersäure löste, mit Schwefelsäure und Alkohol das Bleioxyd fällte, und das auf einem Filtrum gesammelte, mit Alkohol ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd trocknete, glühte und wog.

0,1613 Grm. phosphorsaure Magnesia lieferten so 0,617 Grm. phosphorsaures Bleioxyd, und aus diesen wurden 0,6908

Digitized by Google

Grm. schwefelsauren Bleioxyds erhalten. Diefs entspricht 0,5082 Grm. Bleioxyd. In den 0,1613 Grm. phosphorsaurer Talkerde mufsten demnach 0,1088 Grm. Phosphorsäure enthalten seyn, oder in 100 Th. 67,45 Theile.

Aus 0,1527 Grm. phosphorsaurer Magnesia erhielt ich 0,670 Grm. phosphorsaures Bleioxyd und 0,717 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Diefs entspricht 0,5274 Grm. Bleioxyd und 0,1426 Grm. Phosphorsäure oder 93,39 Proc. des Magnesiasalzes.

0,149 Grm. desselben Salzes gaben endlich 0,6015 Grm. des phosphorsauren und 0,6597 Grm. des schwefelsauren Bleisalzes. Da in letzterem 0,4853 Grm. Bleioxyd enthalten sind, so würde hieraus ein Gehalt des Magnesiasalzes an Phosphorsäure von 0,1162 Grm. oder 77,98 Proc. folgen.

In allen diesen Fällen erhielt ich also mehr Phosphorsäure, als die angewendete phosphorsaure Magnesia enthalten haben konnte. Meine erste Vermuthung war die, es möchte trotz aller Vorsicht etwas Chlorblei mit dem phosphorsauren Bleioxyd niedergefallen seyn, wofür auch die Bemerkung zu sprechen schien, die ich beim Glühen des phosphorsauren Bleioxyds wiederholentlich zu machen Gelegenheit hatte, dafs nämlich bei starker Hitze weifse Dämpfe aus demselben emporstiegen, die ich für Chlorblei hielt. Deshalb wendete ich bei einem folgenden Versuche alle Vorsicht an, um die Abscheidung des Chlorbleis zu vermeiden. Es wurde ein möglichst geringer Ueberschufs von salpetersaurem Bleioxyd angewendet, die Flüssigkeit heifs filtrirt, und so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen bis das Waschwasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd eine Trübung zeigte.

Der aus 0,2158 Grm. phosphorsaurer Talkerde auf solche Weise erhaltene Niederschlag wog, einmal geglüht, 0,9057 Grm., nahm aber bei erneutem Glühen unter Entwicklung einiger Dämpfe noch ab, bis er endlich 0,8942 Grm. wog. Hieraus wurden 0,968 Grm. schwefelsauren Bleioxyds erhalten. Diefs entspricht 0,7121 Grm. Bleioxyd. In den 0,2158 Grm. des Talkerdesalzes müfsten also 0,1821 Grm. oder in

Digitized by Google

100 Th. 84,38 Th. Phosphorsäure enthalten gewesen seyn, wenn das geglühte Bleisalz reines dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd gewesen wäre. Die Theorie verlangt aber einen Gehalt des Magnesiasalzes von 63,33 Proc.

Nach diesem Versuche konnte nicht mehr eine Verunreinigung des phosphorsauren Bleioxyds mit Chlorblei als Ursache dieser Differenzen angenommen werden. Die erwähnten Versuche lassen aber keine Annahme zu, als dafs in dem geglühten Niederschlage, aufser Phosphorsäure und Bleioxyd, noch ein anderer Körper enthalten seyn mufste. Es bleibt nur übrig anzunehmen, dafs Chlorblei mit dem phosphorsauren Bleioxyd in chemische Verbindung treten, dafs also künstlich eine ähnliche oder vielleicht dieselbe Verbindung erzeugt werden könne, die als Mineral unter dem Namen Buntbleierz bekannt ist.

Zunächst kam es darauf an, die Gegenwart des Chlors in dem gut ausgewaschenen Niederschlage direct nachzuweisen. Zu dem Ende wurde derselbe nochmals dargestellt, mit Wasser anhaltend ausgekocht, und endlich noch mit kochendem Wasser auf dem Filtrum gewaschen, bis das Filtrat keine Spur von Salzsäure mehr enthielt. Wurde das so erhaltene Bleisalz in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so erhielt ich stets einen starken Niederschlag von Chlorsilber. Es war zu vermuthen, dafs das nach Berzelius aus Chlorblei und phosphorsaurem Natron dargestellte phosphorsaure Bleioxyd auch Chlorblei enthalten möchte. Ein Versuch bestätigte diese Vermuthung vollkommen. Die Lösung des auf diese Weise dargestellten Salzes in Salpetersäure gab, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, eine starke Fällung von Chlorsilber. Ueberhaupt scheint das phosphorsaure Bleioxyd, welches drei Atome der Basis enthält, eine starke Neigung zu haben, sich mit Chlorblei zu verbinden, denn stets fand ich diefs im Niederschlage, wenn phosphorsaures Bleioxyd aus einer Flüssigkeit niedergeschlagen wurde, die Chlor enthält.

Diese Beobachtungen veranlafsten mich, die phosphor-

Digitized by Google

sauren Salze des Bleioxyds zum Gegenstande einer neuen Untersuchung zu machen, deren Resultate in dem nächsten Hefte enthalten seyn werden. Zunächst ist aber aus diesen Versuchen klar, dafs die Bestimmung der Phosphorsäure durch directe Wägung des geglühten, durch salpetersaures Bleioxyd aus der essigsauren Lösung erhaltenen Niederschlags nicht hinreichend genaue Resultate liefert. Aufser dem Gehalt desselben an Chlorblei bietet ohne Zweifel auch die leichte Reducirbarkeit des Bleioxyds in dieser Verbindung durch die Kohle des Filtrums eine Ursache für die so sehr variirenden Resultate obiger Versuche dar.

Ich ging um so lieber von dieser Methode der directen Wägung jenes Niederschlags ab, als es mir mit Schwierigkeiten verknüpft zu seyn schien, jede Verunreinigung desselben von Chlorblei zu vermeiden, abgesehen von dem, welches wesentlich zu seiner Constitution gehört. Statt dessen versuchte ich nun, um dennoch die Methode, die Phosphorsäure durch ein Bleisalz von Alkalien und alkalischen Erden abzuscheiden, zur quantitativen Bestimmung derselben bei Aschenanalysen anzuwenden, aus dem Bleiniederschlage die Phosphorsäure wieder abzuscheiden, und sie dann durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia niederzuschlagen. Zu dem Zweck wurde derselbe bei den folgenden Versnchen in etwas verdünnter Salpetersäure gelöst, das Bleioxyd mittelst Schwefelsäure und Alkohol niedergeschlagen, und nachdem das schwefelsaure Bleioxyd vollständig mit Alkohol ausgewaschen worden war, aus der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia die Phosphorsäure gefällt. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die zuerst hier anzuführenden Versuche wurden so angestellt, dafs die zu denselben angewendeten Mengen pyrophosphorsaurer Magnesia nicht mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurden, weil ich hoffte, die darin enthaltene Pyrophosphorsäure würde sich während der Dauer der Arbeit in die gewöhnliche Phosphorsäure umwandeln. Der erste Versuch schien diese Ansicht zu bestätigen.

Digitized by Google

Ich erhielt nämlich bei Anwendung von 0,1385 Grm. geglühter phosphorsaurer Talkerde aus dem daraus nach der oben beschriebenen Methode hergestellten Bleiniederschlage 0,1378 Grm. phosphorsaure Talkerde wieder.

Da es aber möglich ist, dafs durch den Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zu der alkoholischen, Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, welche von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt worden war, neben der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde auch noch schwefelsaure Talkerde, welche bekanntlich in Alkohol schwer löslich ist, niedergefallen war, welche zwar durch das ammoniakhaltige Waschwasser hätte gelöst werden müssen, aber wegen Abwesenheit von Ammoniaksalzen in demselben möglicherweise so hätte zersetzt werden können, dafs die Talkerde sich ausscheiden mufste, so war die Möglichkeit vorhanden, dafs die Uebereinstimmung der bei dem zuletzt angeführten Versuche gefundenen Menge phosphorsaurer Talkerde mit der angewendeten nur durch Compensation eines Fehlers mittelst dieses Fehlers veranlafst worden seyn möchte. Um dieses zu untersuchen, wurde bei den folgenden Versuchen, die sonst ganz eben so angestellt wurden, wie jener, der Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde anfänglich mit ammoniak- und zugleich salmiakhaltigem Wasser gewaschen.

Auf diese Weise erhielt ich bei Anwendung von 0,286 Grm. phosphorsaurer Magnesia nur 0,250 Grm., und bei einem anderen Versuche, zu welchem 0,2385 Grm. angewendet wurden, nur 0,216 Grm. wieder.

Hieraus scheint hervorzugehen, dafs die eben geäufserte Vermuthung richtig seyn möchte, zugleich aber, dafs selbst auf diese Weise die Phosphorsäure nicht genau bestimmt werden könne.

Allein noch hoffte ich, dafs die Anwendung des pyrophosphorsauren Salzes diese Differenz veranlafst haben, dafs, mit anderen Worten, dieselbe von nicht vollkommener Unlöslichkeit der pyrophosphorsauren Magnesia in einer ammoniakalischen Flüssigkeit herrühren möchte.

Um dieses nachzuweisen, löste ich eine gewogene Menge

Digitized by Google

geglühter, also pyrophosphorsaurer Magnesia in Salzsäure auf, und schlug sie aus der Lösung durch Ammoniak mit Zusatz von etwas schwefelsaurer Magnesia wieder nieder. Der so erhaltene geglühte Niederschlag wog stets viel weniger, als die angewendete Menge des Talkerdesalzes betrug.

In einem Versuche erhielt ich statt 0,335 Grm. nur 0,270 Grm., im zweiten statt 0,498 Grm. nur 0,432 Grm., und im dritten statt 0,2628 Grm. gar nur 0,193 Grm. dieses Salzes wieder. Es ist daher bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz wohl zu beachten, dafs nur die gewöhnliche Phosphorsäure nach dieser Methode bestimmt werden kann. Demnach ist klar, dafs auch bei den obigen Versuchen die Eigenschaft der pyrophosphorsauren Magnesia, durch Ammoniak nicht vollständig gefällt zu werden, die Ursache des Mifslingens derselben seyn konnte. Daher wiederholte ich jene Versuche ganz in derselben Weise nochmals, doch mit der Vorsorge, dafs die Pyrophosphorsäure des geglühten Magnesiasalzes durch Schmelzen desselben mit kohlensaurem Natron in die dreibasische Säure umgewandelt wurde, bevor ich sie durch salpetersaures Bleioxyd niederschlug, und diese Versuche haben endlich das gewünschte Resultat in solcher Vollkommenheit gegeben, dafs an der Genauigkeit dieser Methode, die Phosphorsäure zu bestimmen, nicht zu zweifeln ist.

Ich lasse dieselben hier folgen:

1) Bei Anwendung von 0,259 Grm. phosphorsaurer Talkerde erhielt ich 0,261 Grm. dieses Salzes wieder.
2) Bei einem zweiten Versuche wurden 0,2255 Grm. jenes Salzes angewendet, und 0,2265 Grm. wieder erhalten.
3) Von 0,344 Grm. phosphorsaurer Magnesia endlich erhielt ich 0,343 Grm. wieder.

Die geringen Abweichungen zwischen den gefundenen und angewendeten Mengen des Magnesiasalzes sind ohne Zweifel nur durch Fehlerquellen veranlafst, welche jedem analytischen Versuche anhaften, und ich glaube daher, die Brauchbarkeit dieser Methode, die Phosphorsäure von den Al-

Digitized by Google

kalien und alkalischen Erden abzuscheiden und quantitativ zu bestimmen, durch die angeführten Versuche hinreichend erwiesen zu haben.

Ich war oben in der Beschreibung der Methode der Scheidung der Aschenbestandtheile bis zu dem Punkte gelangt, dafs nach Abscheidung der Kieselsäure, des phosphorsauren Eisenoxyds, der Kalkerde und der phosphorsauren Talkerde nur noch Phosphorsäure, Kali und Natron oder in seltenen Fällen auch Magnesia, Kali und Natron, und keine Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten seyn konnte. Zunächst mufs nun die Phosphorsäure abgeschieden werden. Zu dem Ende dampft man die Flüssigkeit bis fast zur Trockne ein, um das freie und essigsaure Ammoniak möglichst abzuscheiden, und setzt zu der mit Essigsäure angesäuerten verdünnten Flüssigkeit, nachdem sie bis fast zum Kochen erhitzt ist, eine sehr verdünnte Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzu, bis ein neuer Tropfen derselben keinen Niederschlag mehr veranlafst. Es läfst sich diefs ziemlich leicht beobachten, wenn man vor Zusatz dieses Probetropfens die heifse Flüssigkeit einen Augenblick von der Lampe nimmt. Das gefällte phosphorsaure Bleioxyd senkt sich ziemlich schnell zu Boden, und in der überstehenden Flüssigkeit läfst sich dann jede entstehende Trübung leicht bemerken. Darauf setzt man eine Mischung von Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniak hinzu, um das überschüssig zugesetzte Bleioxyd zu fällen, filtrirt die Flüssigkeit noch heifs ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser gut aus. Durch das Ammoniak und kohlensaure Ammoniak wird nichts von dem phosphorsauren Bleioxyd so zersetzt, dafs Phosphorsäure in die Lösung überginge, wie diefs in einem folgenden Aufsatze: »Neue Methode, die Magnesia von den Alkalien zu scheiden«, bewiesen ist. Man bringt ihn darauf noch mit dem Filtrum in ein Becherglas, löst ihn in wenig verdünnter Salpetersäure auf, und schlägt das Bleioxyd mit Schwefelsäure und Alkohol nieder. Darauf filtrirt man ab, wäscht mit etwas verdünntem Alkohol aus, und fällt die Phosphorsäure aus der vorher mit Am-

Digitized by Google

moniak übersättigten filtrirten Flüssigkeit mittelst schwefelsaurer Magnesia. Nachdem die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde sich vollständig gesenkt hat, giefst man vorsichtig die Flüssigkeit auf ein Filtrum, auf welchem der Niederschlag zuerst mit salmiakhaltendem ammoniakalischem Wasser und zuletzt nur mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen wird. Man glüht und wägt ihn auf die bekannte Weise.

Die Flüssigkeit, welche von dem Bleiniederschlage abfiltrirt ist, enthält, wenn bei dem eben beschriebenen Versuche wirklich ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde entstanden seyn sollte (die Entstehung eines Niederschlags durch das Bleisalz genügt natürlich nicht, da derselbe aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen könnte), nur noch Kali und Natron, welche auf die bekannte Weise als schwefelsaure Salze bestimmt werden, aus denen das Kali durch Platinchlorid abgeschieden wird.

Sollte man dagegen in dem durch das Bleioxydsalz erhaltenen Niederschlag keine Phosphorsäure haben auffinden können, so kann noch Magnesia neben Kali und Natron in der Flüssigkeit enthalten seyn. Diese werden leicht nach der in dem folgenden Heft dieser Annalen von mir angegebenen Methode geschieden und bestimmt.

In dem Vorhergehenden ist die Methode enthalten, nach welcher man verfährt, um die feuerbeständigen Bestandtheile solcher organischen Substanzen zu bestimmen, welche weder kohlensaure Alkalien noch Salze dieser Basen mit organischen Säuren enthalten. Dieser Fall ist der seltenere. Der normale Harn ist die einzige organische Substanz, in welcher die Abwesenheit jener Verbindungen erwiesen ist. Ich komme jetzt zur Besprechung desjenigen Falles, wo auch sie zu berücksichtigen sind. Es kommt hier namentlich darauf an, diejenige Menge der Kohlensäure zu bestimmen, welche der Summe der Kohlensäure der in der organischen Substanz enthaltenen und der aus den organisch sauren Salzen beim Verkohlen sich bildenden kohlensauren Salze entspricht, zu bestimmen.

Digitized by Google

Weiter oben habe ich gezeigt, dafs wenn ein kohlensaures Alkali mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron bis zur Verkohlungshitze erhitzt wird, Kohlensäure ausgetrieben und dreibasisches phosphorsaures Natron gebildet wird. Es geht also bei der Verkohlung organischer Substanzen, wenn diese beiden Salze gemengt in der Kohle enthalten sind, was wohl in den meisten Fällen der Fall ist, immer aber vorgesehen werden mufs, stets Kohlensäure verloren, und es kommt daher bei Untersuchung der Aschen darauf an, nicht allein die zurückgebliebene, sondern auch die hiedurch ausgetriebene Menge an Kohlensäure zu bestimmen. Zunächst suchte ich nach einem Mittel, die beim Verkohlen unter Bildung von dreibasischem phosphorsauren Alkalisalz ausgetriebene Kohlensäure zu restituiren, um sie dann direct zu bestimmen. Da die phosphorsauren Salze mit drei Atomen feuerbeständiger alkalischer Basis durch Kohlensäure wieder in solche mit zwei Atomen derselben und mit einem Atom Wasser umgewandelt werden, so durfte ich hoffen, durch Einwirkung dieser Gasart, auf die mit Wasser digerirte Kohle der organischen Substanz, die darin enthaltenen phosphorsauren Salze wieder in denselben Zustand zurückzuführen, in dem sie vor der Verkohlung waren, und ihnen wieder gerade so viel Kohlensäure zuzuführen, als der organischen Substanz durch das Verkohlen entzogen worden war, vorausgesetzt, was man wohl annehmen kann, dafs saure phosphorsaure Salze neben kohlensauren oder organisch sauren im Organismus nicht bestehen können. Die in der Masse nach dieser Operation enthaltene Kohlensäure hoffte ich unmittelbar nach einer der bekannten Methoden bestimmen zu können.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu beweisen, waren jedoch einige Einwürfe zu beseitigen, erstens, ob bei der zum Verkohlen nöthigen Hitze die rückständige Kohle nicht noch etwas Kohlensäure condensirt zurückhalten möchte, welche dann bei Bestimmung derselben durch eine Säure mit ausgetrieben werden könnte; zweitens, ob bei dieser Austreibung die Kohle nicht Kohlensäure zurückhalten möchte,

Digitized by Google

wodurch ein Verlust an Kohlensäure entstehen könnte, endlich drittens, ob durch Kohlensäure wirklich die phosphorsauren Alkalisalze mit drei Atomen der feuerbeständigen Basis *vollständig* in das gewöhnliche Salz umgewandelt werden könnten.

Die ersten beiden Fragen erledigte ich durch folgende Versuche. Mit der Lösung einer gewogenen Menge geschmolzenen reinen kohlensauren Natrons wurde eine bedeutende Parthie bei derjenigen Temperatur dargestellter reiner Zuckerkohle, bei welcher die Verkohlung organischer Substanzen zur Bestimmung ihrer Asche geschehen muſs, in einem Glaskolben gemengt, in welchen ein Salzsäure enthaltendes Röhrchen so eingebracht werden konnte, daſs sich die Säure nicht mit jener Lösung mischte. Ein durchbohrter Kork verschloſs den Kolben, und befestigte auf demselben ein mit zwei Kugeln versehenes, um es bequem auf die Wage bringen zu können, drei Mal rechtwinklich gebogenes Chlorcalciumrohr. Der Apparat wurde, nachdem er eine Stunde und mehr auf der Wage gestanden hatte, gewogen. Sobald die Säure mit groſser Vorsicht sehr allmälig mit der alkalischen Flüssigkeit gemischt war, befestigte ich an das Chlorcalciumrohr ein zweites, um den Zutritt der Feuchtigkeit der Atmosphäre zu ersterem zu verhindern, und trieb durch wiederholtes Erwärmen die Kohlensäure vollständig aus. Nach zwölf bis vier und zwanzig Stunden wurde der Apparat wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz muſste genau der Menge Kohlensäure entsprechen, welche in der angewendeten Menge des Natronsalzes enthalten war, wenn die Eigenschaft der Kohle, Gase zu condensiren, ohne Einfluſs auf die Kohlensäurebestimmung wäre.

Aus 0,670 Grm. kohlensauren Natrons erhielt ich 0,276 Grm. Kohlensäure; aus 0,7595 Grm. 0,310 Grm.; aus 0,6825 Grm. 0,2835 Grm.; aus 0,7093 Grm. 0,2945 Grm. Kohlensäure. Dieſs entspricht in den vier Versuchen einem procentischen Gehalt des kohlensauren Natrons von 4149; 40,82; 41,54; 41,56 Procent Kohlensäure. Die Rechnung ergiebt

41,30

Digitized by Google

41,30 Proc. Diese Zahl stimmt mit den gefundenen hinreichend überein, um den Schlufs zu gestatten, dafs die Anwesenheit der Kohle keinen Einflufs auf die Genauigkeit dieser Methode der Kohlensäurebestimmung äufsert.

Um die letzte Frage zu erledigen, nämlich, ob durch Kohlensäure die phosphorsauren Salze mit drei Atomen feuerbeständiger alkalischer Basis vollständig in kohlensaures Alkali verwandelt werden, schmelzte ich eine gewogene Quantität kohlensauren Natrons mit etwas gewöhnlichem phosphorsauren Natron zusammen. Unter Aufbrausen bildete sich das Salz mit drei Atomen feuerbeständiger Basis. Die Masse wurde in Wasser gelöst, durch die Lösung so lange Kohlensäure geleitet, bis selbst beim schwachen Erwärmen derselben sich sogleich Gasblasen am Boden des Gefäfses bildeten, und dieselbe dann im Wasserbade bis fast zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde nun vollständig in den oben beschriebenen Apparat zur Kohlensäurebestimmung gebracht, auf die dort angegebene Weise die Kohlensäure ausgetrieben und bestimmt.

So erhielt ich Kohlensäuremengen, welche einen procentischen Gehalt des Natronsalzes von 56,05; 48,25; 53,62 entsprechen würden, während der wahre Gehalt desselben nur 41,30 beträgt. Selbst wenn ich die Masse im Wasserbade zur Trockne abdampfte, ehe die Kohlensäure bestimmt wurde, erhielt ich 48,67; 44,59 Proc. Kohlensäure. Erhitzte ich aber die zur Trockne abgedampfte Masse bis 105° — 110°, so erhielt ich stets zu wenig Kohlensäure, nämlich 39,55; 33,78 Proc. Indem ich nach dem Grunde für diese unerwarteten Resultate meiner Versuche forschte, fand ich, dafs das pyrophosphorsaure Natron, welches sich beim Glühen von kohlensaurem mit phosphorsaurem Natron bilden konnte, durch Kohlensäure in saures pyrophosphorsaures und kohlensaures Salz zersetzt wird. Denn wurde durch eine Lösung von diesem Salze Kohlensäure geleitet, und die überschüssige Kohlensäure durch Abdampfen bis fast zur Trockne verjagt, so brauste die rückständige Flüssigkeit nicht unbedeutend beim Zusatz von Salzsäure.

Digitized by Google

Hieraus geht hervor, dafs es nicht möglich ist, gerade eben so viel Kohlensäure einer verkohlten Masse wieder zu restituiren, als sie in Folge der Zersetzung eines kohlensauren Salzes durch ein pyrophosphorsaures Salz bei der Verkohlungstemperatur verloren hat. Ich hätte diese Versuche nicht ausführlich beschrieben, wenn ich nicht geglaubt hätte, sie möchten doch bei anderen Untersuchungen von Nutzen seyn können; denn es ist mir indessen ein Grund für die Unbrauchbarkeit der Methode der directen Kohlensäurebestimmung überhaupt wieder eingefallen, den ich bei Anstellung jener Versuche übersehen hatte. Es ist nämlich die Bildung von Cyanmetallen oder cyansauren Salzen nicht zu vermeiden, wenn kohlensaure Alkalien mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen selbst nur bis zur Verkohlungstemperatur erhitzt werden, und es ist klar, dafs wenn statt einer gewissen Portion Kohlensäure eine aequivalente Menge dieser Säuren ausgetrieben wird, der Gewichtsverlust ein anderer seyn mufs, als wenn die ausgetriebene Säure nur Kohlensäure wäre.

Ich schritt daher zur Prüfung einer anderen Methode, diejenige Kohlensäuremenge zu bestimmen, welche einen Schlufs auf die Menge kohlensaurer oder organisch saurer Salze mit feuerbeständiger Basis gestattete, die in einer zu untersuchenden organischen Substanz enthalten sind. Da nämlich durch Salzsäure die phosphorsauren Salze mit drei Atomen feuerbeständiger Basis, wenn sie damit abgedampft und schwach geglüht werden, eben so zersetzt werden, wie durch Kohlensäure, nur mit dem einzigen Unterschiede, dafs statt kohlensauren Salzes eine aequivalente Menge eines Chlormetalles sich erzeugt, so hoffte ich, durch Bestimmung des Chlorgehalts der Aschenbestandtheile einer organischen Substanz, nachdem dieselben mit Salzsäure digerirt, bis zur Trockne abgedampft und wieder schwach geglüht worden sind, einen Schlufs auf die Menge jener Salze in der unverkohlten organischen Substanz möglich zu machen, wobei natürlich auf den Chlorgehalt derselben Rücksicht genommen werden mufs.

Man würde also auf folgende Weise verfahren müssen.

Digitized by Google

Eine gewogene Portion des organischen Körpers wird auf die oft erwähnte Weise verkohlt, die Masse mit Wasser zerrieben und anhaltend mit heifsem Wasser ausgewaschen. Nachdem diefs mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat in einem hellen Raume so lange gestanden hat, bis durchaus kein Geruch nach Cyanwasserstoffsäure mehr zu bemerken ist, wenn derselbe beim Ansäuren zum Vorschein gekommen seyn sollte, so bestimmt man die Menge des Chlors in dieser Flüssigkeit nach der bekannten Methode durch salpetersaures Silberoxyd.

Die andere Portion derselben organischen Substanz wird gleichfalls verkohlt, die verkohlte Masse mit Salzsäure fein gerieben und in einer Schale mit Salzsäure längere Zeit digerirt. Darauf filtrirt man ab, wäscht mit heifsem Wasser die Kohle aus, dampft das Filtrat zur Trockne ein, glüht den Rückstand gelinde und bestimmt nun den Gehalt desselben an Chlor.

Die Differenz der durch diese beiden Versuche gefundenen, auf Procente berechneten Chlormengen ist die dem procentischen Gehalt der organischen Substanz an kohlensauren oder organisch sauren Salzen mit feuerbeständiger Basis aequivalente Menge Chlor. Es läfst sich daher daraus berechnen, wie grofs der Kohlensäuregehalt der feuerbeständigen Bestandtheile der zu untersuchenden organischen Substanz hätte seyn müssen, wenn nicht bei der Verkohlung Kohlensäure durch Einwirkung eines zweibasischen phosphorsauren Salzes auf ein kohlensaures Alkali ausgetrieben worden wäre.

Um die Genauigkeit dieser Methode zu beurtheilen, mufs zuerst begründet werden, dafs von den Basen der unorganischen Bestandtheile organischer Substanzen bei der vorgeschlagenen Methode der Darstellung ihrer feuerbeständigen Bestandtheile nichts verloren geht, und dafs die Quantität Säure, welche dieselben, nachdem sie mit Salzsäure abgedampft und schwach geglüht sind, binden, der aequivalent ist, mit welcher sie vor dem Verkohlen verbunden waren. Ersteres ist, wie schon oben bemerkt ist, schon

10 *

Digitized by Google

von H. Rose dargethan worden, ich brauche mich daher hier nicht weiter darauf einzulassen. Um dagegen letzteres nachzuweisen, müssen wir den ganzen Procefs, welcher bei jener Operation mit den feuerbeständigen Bestandtheilen vorgehen mufs, durchgehen.

Die schwefelsauren Salze und die Chlormetalle können durch Einwirkung von Salzsäure in keiner Weise verändert werden, die überschüssige Salzsäure mufs beim schwachen Glühen derselben ausgetrieben werden. Diejenige Quantität Basis aber, welche an Kohlensäure oder an eine organische Säure in der organischen Substanz gebunden war, mufs nach bekannten chemischen Gesetzen eine aequivalente Menge Salzsäure binden. Nur die phosphorsauren Salze machen einige Schwierigkeiten, weil die Säure derselben bei der zu den Versuchen nothwendigen Temperatur in Pyrophosphorsäure verwandelt werden kann, wo sie dann eine ganz andere Quantität Basis bindet, als in ihrer gewöhnlichen Modification, in welcher Form sie in organischen Substanzen enthalten angenommen werden mufs.

Beim Verkohlen organischer Substanzen, welche kohlensaure oder organisch saure Salze mit feuerbeständiger Basis enthalten, kann nichts von dem Chlorgehalt derselben verloren gehen. Da einerseits in ihnen das Chlor stets mit Metallen, welche feuerbeständige Basen bilden, verbunden seyn mufs, und da diese Chlormetalle bei der Verkohlungstemperatur weder verflüchtigt noch durch die gebildete Kohle oder durch die vorhandenen Salze zersetzt werden können. Von der Kohle ist diefs bekannt, eben so von den schwefelsauren, kohlensauren und cyansauren Salzen, wie von den Cyanmetallen, welche alle in der verkohlten Masse vorkommen können. Dafs auch die phosphorsauren Salze nicht die Zersetzung jener Chlorverbindungen veranlassen können, habe ich durch Versuche nachzuweisen mich bemüht. Schon oben habe ich erwähnt, dafs wenn eine Mengung von Chlornatrium mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron bis zur Verkohlungstemperatur erhitzt, und aus der in verdünnter Salpetersäure gelö-

Digitized by Google

sten Masse durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd das Chlor vollständig ausgefällt wird, man durch Zutröpfeln von Ammoniak zu der filtrirten Flüssigkeit einen rein weifsen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd erhält. Das aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron durch das schwache Glühen hergestellte pyrophosphorsaure Natron wirkt daher bei dieser Temperatur nicht zersetzend auf Chlornatrium ein, denn wäre diefs der Fall, so müfste der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag gelb seyn, wie er es in dem Falle ist, wenn jene Mengung heftig geglüht wird. Es ist also in der Kohle solcher organischer Substanzen noch die ganze Menge Chlor enthalten, welche sich in der unverkohlten Substanz befand. Zugleich aber sind bei der Verkohlung die organisch sauren Salze in kohlensaure, cyansaure oder in Cyanmetalle, die gewöhnlichen phosphorsauren Alkalisalze in pyrophosphorsaure umgewandelt worden, durch deren Einwirkung auf einander sich zum Theil wieder gewöhnlich phosphorsaures Alkali mit drei Atomen fixer Basis gebildet haben kann.

Wird nun diese Masse mit Salzsäure ausgezogen, so bilden die kohlensauren, die cyansauren Salze und die Cyanmetalle Chlormetalle; die phosphorsauren Alkalisalze dagegen werden in Chlormetalle und einerseits saure pyrophosphorsaure Salze, andererseits Salze von der Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}\dot{R}^2 + \dot{H}$ zersetzt. Man sollte daher meinen, dafs man beim Abdampfen des sauren Auszuges der Kohle nicht allein so viel Chlor mehr, als in der Kohle zugegen war, im Rückstande behalten müfste, als den kohlensauren und organisch sauren Salzen der organischen Körper entspricht, sondern aufserdem noch so viel mehr, als bei Zersetzung des pyrophosphorsauren Alkalis sich Chlormetall bilden kann. Allein beim Abdampfen der durch Salzsäure stark sauren Flüssigkeit wird bekanntlich die Pyrophosphorsäure wieder in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt, und beim Abdampfen zur Trockne bleibt daher nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron zurück. Glüht man die Masse schwach, um die letzten Spuren von freier Salzsäure zu verjagen,

Digitized by Google

so müfste man danach wieder nur neutrales pyrophosphorsaures Natron und keine Spur des sauren Salzes erhalten. Es müssen also in der mit Salzsäure abgedampften und schwach geglühten Masse nur gerade so viel Chlor mehr enthalten seyn, als der Quantität kohlensaurer und organisch saurer Salze entspricht, welche in der organischen Substanz enthalten waren.

Dafs wirklich bei solcher Behandlung von verkohlten organischen Substanzen die Bildung von pyrophosphorsaurem Alkalisalz der Bestimmung der Kohlensäuremenge, welche den in denselben enthaltenen kohlensauren und organisch sauren Salzen mit feuerbeständiger Basis entspricht, keinen Eintrag thut, scheint durch die weiter oben angeführten Versuche mit Harn experimentell dargethan worden zu seyn. Hätte nämlich das bei Verkohlung des Harns gebildete pyrophosphorsaure Natron, als die Kohle mit Salzsäure ausgezogen wurde, Veranlassung zur Bildung von etwas Chlormetall gegeben, so müfste in der mit Salzsäure extrahirten Parthie derselben, nach dem Abdampfen und schwachen Glühen des sauren Auszuges, mehr Chlor gefunden worden seyn, als in der mit Wasser ausgezogenen Harnkohle, wenn nicht ein Fehler nach der entgegengesetzten Richtung vorhanden seyn sollte, welches jedoch bei dem vorliegenden Falle nicht statt hat. Die beiden Chlormengen waren aber vollkommen gleich, und es scheint daher hiedurch die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode der Bestimmung jener Kohlensäuremenge experimentell nachgewiesen zu seyn.

Dessen ungeachtet wollte ich es doch nicht unterlassen, auch noch einen directen Versuch zu machen. Ich glühte nämlich ein Gemenge einer gewogenen Quantität kohlensauren Natrons und einer solchen Menge gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, dafs noch etwas pyrophosphorsaures Natron in der geglühten Masse zurückblieb, löste die Masse in Wasser, trieb durch einen starken Ueberschufs von Salzsäure die Kohlensäure aus, dampfte die Lösung zur Trockne ein und glühte den Rückstand schwach. Aus der in Was-

Digitized by Google

ser und Salpetersäure wieder gelösten Masse wurde das Chlor nach der bekannten Methode gefällt und bestimmt. Auf ein Aequivalent kohlensauren Natrons mufste genau ein Aequivalent Chlorsilber gewonnen werden.

Als 0,6433 Grm. kohlensaures Natron auf die angeführte Weise behandelt wurden, erhielt ich 1,9925 Grm. Chlorsilber. Diefs entspricht einen Gehalt des kohlensauren Natrons von 0,3054 Grm. oder 47,47 Proc. Kohlensäure.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich bei Anwendung von 0,6067 Grm. kohlensauren Natrons 1,837 Grm. Chlorsilber. Diefs entspricht 0,2815 Grm. oder 46,40 Proc. Kohlensäure.

Bei Anwendung von 0,412 Grm. des Natronsalzes wurden endlich 1,222 Grm. Chlorsilber erhalten. Diefs entspricht 0,1873 Grm. oder 45,46 Proc. Kohlensäure. Der procentische Gehalt des kohlensauren Natrons beträgt aber 41,30.

Endlich erhielt ich bei Anwendung von 0,4378 kohlensauren Natrons 1,232 Grm. Chlorsilber. Daraus ist auf einen Gehalt dieses Salzes an Kohlensäure von 0,1888 Grm. oder 43,12 Proc. zu schliefsen. Bei diesem Versuche war die Masse zur Austreibung der überschüssigen Salzsäure anhaltend bei etwas stärkerer Hitze geglüht worden, als zur Verkohlung organischer Substanzen nöthig ist.

Der Grund der Differenzen der Resultate dieser Versuche und der Theorie fand sich leicht. Als nämlich gewöhnliches phosphorsaures Natron mit etwas Salzsäure zur Trockne abgedampft, bis zur dunkeln Rothglühhitze in einer Platinschale erhitzt, die Masse in etwas Salpetersäure gelöst und zur Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd gesetzt wurde, entstand ein nicht unbedeutender Niederschlag von Chlorsilber, ein Beweis, dafs noch etwas saures phosphorsaures Natron in der Masse zurückgeblieben war. Bedeutend stärkere Hitze zur Austreibung des Chlors anzuwenden, ist unthunlich, da, wie ich weiter oben gezeigt habe, dadurch unter Entwicklung von Chlor das dreibasische phosphorsaure Alkalisalz gebildet wird.

Digitized by Google

Es ist daher aus diesen Versuchen klar, dafs auch nach dieser Methode nicht ganz genaue Resultate erhalten werden. Indessen müssen sie jedenfalls genauer ausfallen, als die nach den Methoden der directen Kohlensäurebestimmung gefundenen, mag man die beim Glühen der Kohle durch die phosphorsauren Alkalien ausgetriebene Quantität derselben nach der weiter oben beschriebenen Methode ersetzt haben oder nicht.

Sind keine phosphorsauren Alkalisalze in der organischen Substanz vorhanden, so sind alle drei Methoden genau, vorausgesetzt, dafs zur directen Bestimmung der Kohlensäure die kohlige Masse, und nicht, wie H. Rose es vorschlägt, der wäfsrige Auszug derselben angewendet wird. Denn in vielen Fällen, z. B. bei Untersuchung der Knochen, bleibt kohlensaurer Kalk im Rückstande, wenn man die Kohle derselben mit Wasser auswäscht. Finden sich dagegen jene Salze darin vor, so sprechen meine Versuche entschieden dafür, dafs dann die Methode, die Kohlensäure durch die Differenz der Chlorsilbermengen in dem wäfsrigen Auszug der Kohle und in dem abgedampften und schwach geglühten salzsauren Auszug derselben zu bestimmen, die der Wahrheit am nächsten kommenden Resultate liefern wird.

Der Gehalt der organischen Substanzeu an phosphorsauren Alkalien ist in der Regel nicht grofs, und es kann der dadurch hervorgebrachte Fehler nur sehr unbedeutend seyn. Diefs geht auch schon daraus hervor, dafs ich bei den schon mehrmals erwähnten Versuchen mit Harn in dem wäfsrigen Auszuge dieselbe Quantität Chlor fand, welche auch in dem schwach geglühten salzsauren Auszuge gefunden wurde, obgleich im Harn, im Verhältnifs zu andern organischen Substanzen, ziemlich viel phosphorsaures Alkali enthalten ist.

Es ist aber noch ein Umstand zu berücksichtigen, welcher der Anwendung dieser Methode sich entgegenzustellen scheint. Es ist nämlich bekannt, dafs sich die Kohle gewisser organischer Substanzen nur sehr schwer mit Was-

Digitized by Google

ser auswaschen läfst. Bei den pflanzlichen Substanzen, welche ich untersucht habe, ist es mir jedoch stets gelungen, die Kohle von allem Chlor zu befreien, so dafs sie, mit Salpeter verpufft, an diesen eine kleine Spur Chlor abgab. Eben dasselbe gilt vom Harn. Namentlich aber beim Blute hat es mir nicht gelingen wollen, selbst durch das anhaltendste Auswaschen mit kaltem oder heifsem Wasser, selbst mit kalter und heifser verdünnter Salpetersäure, die Kohle von allem Chlor zu befreien. Der Niederschlag, welcher erhalten wurde, wenn der Salpeter, mit welchem die Kohle verpufft worden war, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wurde, war jedoch stets sehr gering, und bei Anwendung gleicher Quantitäten desselben Blutes schien seine Menge dem Anschein nach ziemlich gleich grofs zu seyn. Da nun zur Bestimmung der Kohlensäure die Differenz zweier Chlorsilbermengen benutzt wird, bei deren Abscheidung man demselben sehr geringen Fehler ausgesetzt ist, so möchte er für die Kohlensäurebestimmung selbst wohl ziemlich vollständig aufgehoben seyn.

Es fragt sich aber ferner, wie die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile einer solchen organischen Substanz bestimmt werden soll, welche bei der Verkohlung kohlensaure Salze bildet. Offenbar mufs man zuerst die Kohlensäure bestimmen, ehe man daran denken kann, zur Bestimmung derselben zu schreiten. Durch die Austreibung der Kohlensäure wird aber ihre Zusammensetzung wesentlich verändert, und es ist daher nicht möglich, sie direct zu bestimmen. Wenn man aber bedenkt, dafs jene Veränderung nur darin besteht, dafs an Stelle einer gewissen Quantität Kohlensäure eine ihr aequivalente Menge Chlor tritt, und dafs jene Menge Kohlensäure durch einen Versuch ermittelt worden ist, so ist klar, dafs, wenn man einfach die durch Abdampfen der salzsauren Lösung sämmtlicher feuerbeständiger Bestandtheile bis zur Trockne und durch schwaches Glühen erhaltene Salzmasse wägt, man eine Zahl erhält, aus der mittelst einer einfachen Correction wegen der

Digitized by Google

Kohlensäure die wahre Menge der feuerbeständigen Bestandtheile der organischen Substanz leicht gefunden werden kann. Diese Correction ist zudem noch so unbedeutend, dafs, wenn nur wenig Kohlensäure vorhanden seyn sollte, die ursprünglich gefundene Zahl fast unverändert bleiben wird. Denn an die Stelle von einem Aequivalent Kohlensäure (275) und einem Aequivalent Sauerstoff (100; Summa 375) tritt ein Aequivalent Chlor mit dem Aequivalent 442,65.

Von der durch Abdampfen des salpetersauren Auszuges erhaltenen Menge feuerbeständiger Bestandtheile mufs also noch so viel abgezogen werden, als die Differenz der Summe der gefundenen Kohlensäure, und der ihr aequivalenten Menge Sauerstoff einerseits und der ihr aequivalenten Menge Chlor andererseits beträgt. Man findet diese Differenz einfach nach der Formel $x = \frac{a(Cl - \ddot{C} - O)}{\ddot{C}}$, wenn a die gefundene Menge Kohlensäure, Cl, $\ddot{C}$, O, aber die entsprechenden Atomgewichte bezeichnen. Da $\frac{Cl - \ddot{C} - O}{\ddot{C}}$ eine constante Zahl ist, nämlich $= 0{,}246$, so kann man die Formel auch einfach ausdrücken durch $x = a \,.\, 0{,}246$.

Die Methode, das Chlor in den organischen Substanzen zu bestimmen, wie ich sie oben bei Gelegenheit der Kohlensäurebestimmung beschrieben habe, liefert gewifs in vielen Fällen ein genügendes Resultat. Allein ich erwähnte schon so eben, dafs es mir nicht hat gelingen wollen, Blutkohle so weit auszuwaschen, dafs in dem auf dem Filtrum bleibenden Rückstand, nachdem die Kohle vollständig verbrannt war, keine Spur von Chlor nachzuweisen gewesen wäre.

In diesen Fällen würde man also, wollte man das Chlor auf diese Weise bestimmen, stets etwas zu wenig Chlor erhalten. Dieser Fehler ist aber, nach meinen Versuchen, so gering, dafs es wohl unnöthig ist, auch noch diejenige Menge Chlor zu bestimmen, welche etwa in der Kohle zurückbleiben sollte.

Digitized by Google

Die fernere Trennung der Bestandtheile solcher Aschen ist ganz dieselbe, wie ich sie oben für die Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile solcher organischer Substanzen, welche weder Kohlensäure noch organisch saure Salze feuerbeständiger Basen enthalten, ausführlich beschrieben habe.

VIII. *Ueber die Zusammensetzung des schwarzen Yttrotantals von Ytterby in Schweden; von Heinrich Rose.*

Bei meinen früheren Untersuchungen über die Natur der metallischen Säuren, welche man für Tantalsäure hielt, hatte ich dieselbe in keinem andern Minerale angetroffen, als in den Tantaliten von Finnland. Der Columbit von Bodenmais in Baiern, von Nordamerika und vom Ilmengebirge, so wie der Samarskit (Uranotatal) von demselben Fundorte, enthalten entweder Mengungen von Niob- und Pelopsäure, oder Niobsäure allein, immer mit mehr oder weniger Wolframsäure verunreinigt, aber keine Tantalsäure.

Dieselbe Säure indessen, welche sich in den finnischen Tantaliten findet, ist auch in dem Yttrotantal von Ytterby in Schweden enthalten. Ich erhielt einige Stücke dieses Minerals, hinreichend, um die daraus dargestellte Säure hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu untersuchen, aus dem Königlichen Mineralienkabinette. Später, als die Untersuchung damit schon beendigt war, erhielt ich eine sehr grofse Menge vom Yttrotantal durch die Güte der Hrn. Berzelius, Mosander und Svanberg aus Schweden.

Ich stellte aus dem Mineral die Säure dar, indem dasselbe durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zerlegt wurde. Nachdem durch Wasser die Säure aus der geschmolzenen Masse abgeschieden worden war, wurde dieselbe auf die bekannte Weise mit Schwefelammonium und darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt.

Digitized

Die gereinigte Säure, welche während des Glühens ihre weiſse Farbe nicht veränderte, oder einen höchst geringen Stich in's Gelbliche erhielt, wurde durch Behandlung mit Kohle und Chlorgas in Chlorid verwandelt. Dasselbe hatte alle Eigenschaften des Tantalchlorids, wenn dasselbe aus den finnischen Tantaliten dargestellt wird. Wie bei diesem, so fand ich auch in dem aus dem Yttrotantal bereiteten Chloride eine wiewohl sehr geringe Spur von Wolframchlorid.

Es zeigte sich aber bei der Darstellung keine Spur von Niobchlorid. Auch vom Pelopchlorid konnte nichts entdeckt werden, obgleich dieſs, wie ich schon früher bemerkt habe, nicht mit Sicherheit im Tantalchlorid wahrgenommen werden kann. Aber wenn das Chlorid in der Atmosphäre von Chlorgas von einer Stelle zur andern getrieben wurde, so hinterlieſs es nicht, wie dieſs bei dem Pelopchlorid so häufig der Fall ist, nicht flüchtige Säure.

Was aber die völlige Uebereinstimmung des aus dem Yttrotantal dargestellten Chlorids mit dem Tantalchloride bewies, war nicht nur die Gleichheit beider in den chemischen Reactionen, sondern auch die Uebereinstimmung der aus den Chloriden dargestellten Säuren hinsichtlich des specifischen Gewichts. Dasselbe ist bei der Tantalsäure beträchtlich höher als bei der Pelopsäure, welche wiederum ein höheres specifisches Gewicht als die Niobsäure hat. Ich werde indessen erst in einer späteren Abhandlung hierauf zurückkommen, bemerke indessen hier nur, daſs ich das spec. Gewicht der Tantalsäure aus dem Yttrotantal mit groſser Genauigkeit deshalb bestimmte, weil Hermann dasselbe äuſserst niedrig, 4,05, gefunden hat [1]).

Auch das Verhalten der Säure aus dem Yttrotantal vor dem Löthrohr zeigt deutlich, daſs sie Tantalsäure und nicht Pelopsäure sey. Sie gab mit Phosphorsalz in der innern Flamme auf Kohle kein braunes, und nach dem Zusatze von Eisenvitriol kein blutrothes Glas.

Der Yttrotantal von Ytterby ist von dem Hauptmanne

1) Journ. für practische Chemie, Bd. 38, S. 101.

Digitized by Google

Hrn. von Peretz in meinem Laboratorium analysirt worden. Das Resultat der Analyse stimmt im Ganzen mit dem überein, das Berzelius schon vor länger als dreifsig Jahren erhalten hatte.

Berzelius hat mehrere Varietäten des Minerals untersucht, einen schwarzen, gelben und dunkeln Yttrotantal; die Resultate zeigen so bedeutende Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, dafs man wohl berechtigt ist, anzunehmen, dafs dieses nicht krystallisirt vorkommende Mineral in verschiedenen Stücken verschieden zusammengesetzt seyn müsse.

Berzelius fand das spec. Gewicht des schwarzen Yttrotantals 5,395, Eckeberg das des gelben 5,882. — Nach Hrn. von Peretz hatte der von ihm untersuchte Yttrotantal, welcher zu dem schwarzen gehörte, das spec. Gewicht 5,67.

Durch das Glühen, wobei keine Feuererscheinung stattfindet, erleidet der Yttrotantal eine nicht unbeträchtliche Gewichtsverminderung. Berzelius erhielt beim Glühen des schwarzen Yttrotantals 5,74 Proc., beim Glühen des gelben 4,855 Proc., beim Glühen des dunkeln theils 2,72, theils 6,06 Proc. Verlust.

Hr. von Peretz fand beim Glühen verschiedener Stükken des Yttrotantals aus verschiedenen Stufen entnommen, 5,54; 4,86 und 3,9 Proc. Gewichtsverlust. Die schwarze Farbe des Minerals hatte sich dadurch in eine gelblichbraune verwandelt.

Das spec. Gewicht des geglühten Yttrotantals fand Hr. von Peretz bedeutend höher, als das des ungeglühten; es ist nach ihm 6,40.

Bei der Untersuchung schmolz Hr. von Peretz das geglühte Mineral mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Die mit Wasser behandelte geschmolzene Masse hinterliefs Tantalsäure, welche durch Schwefelammonium und darauf durch Chlorwasserstoffsäure von Wolframsäure und Eisenoxyd gereinigt wurde. Die von der Tantalsäure abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff eine sehr geringe Fäl-

Digitized by

lung von Schwefelkupfer. Nachdem in ihr das Eisen wiederum höher oxydirt, wurde sie mit Ammoniak gefällt, und aus der getrennten Flüssigkeit Kalkerde und Talkerde ausgeschieden. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Auflösung mit kohlensaurer Baryterde in der Kälte übersättigt. Die Fällung bestand aus Eisenoxyd und Uranoxyd, welche mit Vorsicht durch kohlensaures Ammoniak getrennt wurden. Die Yttererde wurde aus der getrennten Flüssigkeit abgeschieden.

Das Resultat der Analyse des geglühten Minerals war:

Tantalsäure	58,65
Wolframsäure	0,60
Kalkerde	7,55
Magnesia	1,40
Uranoxydul	3,94
Eisenoxydul	6,29
Yttererde	21,25
Kupferoxyd	0,40
	100,08.

Es kommt bei Ytterby ein Orthit vor, der eine so aufserordentliche Aehnlichkeit mit dem Yttrotantal hat, dafs beide fast gar nicht im Aeufsern zu unterscheiden sind. Ich erhielt diesen Orthit von einem meiner Freunde aus Schweden statt Yttrotantal. Erst, nachdem derselbe durch saures schwefelsaures Kali zerlegt und statt Tantalsäure Kieselsäure erhalten wurde, bemerkte ich den Irrthum.

Digitized by Google

IX. *Physikalische Beobachtungen über die hauptsächlichsten Geisir Islands; von Prof. R. Bunsen in Marburg.*

(Aus einem in Form eines Schreibens an J. J. Berzelius erschienenen Bericht von seiner im Sommer 1846 unternommenen wissenschaftlichen Reise durch Island.)

Eine der wunderbarsten Formen der Fumarolenwirkungen stellt sich in den Geisirn dar, die zu den merkwürdigsten Erscheinungen Islands gehören. Die erheblichste dieser Quellen ist der grofse Geisir am Fufse des Bjarnarfell, der durch die Pracht und Gröfse seiner Eruptionen von jeher mit Recht die Bewunderung der Reisenden erregt hat. Ein mehr als zehntägiger Aufenthalt bei dieser Quelle gab mir Gelegenheit den Mechanismus derselben zum Gegenstande einer sorgfältigen Untersuchung zu machen. Ich bin dabei zu der Ueberzeugung gelangt, dafs die bisher allgemein angenommene Geisirhypothese der Erfahrung durchaus widerspricht.

Der Geisirbezirk liegt am Rande der grofsen Gletscherwüste, welche das Hochplateau der Insel bildet, fast genau S. W. von der höchsten Spitze des Hekla, und ist von dieser in gerader Linie nur ungefähr fünf geographische Meilen entfernt. Die Höhe der Quellen über Reykjavik (Wohnung des Justizraths Thorsteinsson) beträgt nach zwei an verschiedenen Tagen angestellten barometrischen Messungen $112^{m},8$ und $107^{m},2$. Ihre Richtung ist ungefähr N. 17^{0} O., und entspricht daher der herrschenden vulkanischen Hebungslinie. Das älteste Gebilde, welches die gesammte Umgegend zusammensetzt, ist ein Palagonittuff, der durch Trappeinpressungen gehoben, und von einem am nordwestlichen Rande der Quellen sich entlangziehenden Klingsteinrücken durchbrochen ist. Nur wenige Koch- und Dampfquellen dringen aus dem Klingstein selbst, und zwar noch in einer Höhe von ungefähr 55^{m} über dem Niveau des gro-

Digitized by Google

ſsen Geisirs hervor. Der eigentliche Heerd der Quellenthätigkeit dagegen findet sich gegenwärtig im Tuff am Fuſse jenes Klingsteinrückens. Beide Gebirgsarten, Klingstein sowohl als Tuff, haben, so weit sie im Bereiche des Quellenbezirks liegen, jene Zersetzung erlitten, welche ich oben erwähnte. Unter dem Einflusse des erhitzten Wassers, welches den Boden nach allen Seiten durchdringt, sind sie nämlich von einem Theile ihrer Kieselerde und Alkalien befreit, und dadurch in mächtige Thonablagerungen verwandelt, welche die Basis der Geisirquellen bilden, und da, wo Schwefelwasserstoff in gröſserer Menge hinzutritt, zu Erscheinungen Veranlassung geben, wie man sie bei den Schlammvulkanen von Krisuvig und Reykjahlid beobachtet. Auf diesen Thonbildungen ruht die Decke der Kieselincrustation, welche aus der Zersetzung der mit dem Wasser zu Tage geförderten löslichen Silicate hervorgegangen ist.

Leicht erkennt man in diesen Sinterabsätzen das Baumaterial, dessen sich die Natur bedient, um die schönen, wie durch Kunst geschaffenen Geisirapparate aufzuführen. Jede auf ebenem Boden aus tiefen Klüften von höherer Temperatur hervordringende Kochquelle enthält in den incrustirenden Eigenschaften ihres Wassers alle Bedingungen vereinigt, um sich im Laufe der Jahrhunderte entweder zu einer natürlichen Springquelle oder zu einem Geisir umzubilden. Wo das incrustirende Wasser sich über die Umgebungen solcher Quellen ergieſst, wird der Boden fortwährend durch Kieselablagerungen erhöht, und, da der Verdunstungsproceſs in weiteren Entfernungen durch allmälige Abkühlung des Wassers verlangsamt wird, ein kraterartiger Konus erzeugt, dessen oft bewundernswürdige Regelmäſsigeit aus den durch den Kieselabsatz selbst bedingten Veränderungen des Wasserabflusses erklärlich ist.

Der im Centrum eines solchen Konus befindliche Quellenschacht, dessen Wandungen durch das stets von unten erneuerte, der Verdunstung mithin unzugänglichere Wasser vor einem weiteren Kieselansatz geschützt bleibt, baut sich zu einer oft nicht minder regelmäſsig geformten Röhre auf,

Digitized by Google

auf, an deren oberer Mündung sich nicht selten durch das Zusammentreffen leicht nachweisbarer Umstände ein flaches Becken bildet.

Ist eine solche Röhre, je nachdem es das ursprüngliche Verhalten der Quelle mit sich brachte, verhältnifsmäfsig eng, und wird sie von einer nicht zu langsam hervordringenden, durch vulkanische Bodenwärme von unten sehr stark erhitzten Wassersäule erfüllt, so mufs eine continuirliche Springquelle entstehen, wie man deren an vielen Orten in Island beobachtet. Denn man begreift leicht, dafs eine Quelle, welche ursprünglich an ihrer Mündung keine höhere als die dem Atmosphärendruck entsprechende Temperatur besitzen konnte, sehr wohl, nachdem sie sich durch allmälige Incrustation mit einem Röhrenaufsatz versehen, unter dem Drucke der in dieser Röhre ruhenden Flüssigkeit nun am Boden derselben eine über 100° C. steigende Temperatur erreichen kann. Die am Boden des natürlichen Quellenschachts über 100° erhitzte aufsteigende, stets von unten her erneuerte Wassermasse einer solchen Quelle mufs, sobald sie die Mündung der Röhre durchströmt, eine dem verminderten Drucke entsprechende Temperaturerniedrigung bis auf 100° C. erleiden, wobei der ganze Wärmeüberschufs über 100° zur Dampfbildung verwandt wird. Das Wasser dringt dann durch die Expansivkraft dieser entwickelten Dämpfe gehoben mit demselben zu einem weifsen Schaum vermischt in einem continuirlichen Strahle unter Brausen und Zischen aus der Quellenmündung hervor. Ist dagegen die durch den Incrustationsprocefs gebildete Geisirröhre hinlänglich weit, um von der Oberfläche aus eine erhebliche Abkühlung des Wassers zu gestatten, und tritt der weit über 100° erhitzte Quellenstrang nur langsam in den Boden der weiten Röhre ein, so finden sich in diesen einfachen Umständen alle Erfordernisse vereinigt, um die Quelle zu einem Geisir zu machen, der periodisch durch plötzlich entwickelte Dampfkraft zum Ausbruch kommt, und unmittelbar darauf wieder zu einer längeren Ruhe zurückkehrt. Der grofse Geisir erscheint als die bedeutendste unter diesen

Digitized by

Quellen, welche man als gleichsam natürliche Collectoren der Dampfkraft betrachten kann. Seine Röhre ist, wie eine genaue Aufnahme ergab, cylindrisch mit geneigtem Boden.

Unmittelbar nach erfolgter Eruption steigt das 1^m bis 2^m tief in der Röhre stehende Wasser allmälig während einiger Stunden bis an den Rand des Beckens, wo es ruhig in der Gestalt einer kleinen Cascade über den Konus abfliefst.

Es läfst sich zunächst leicht durch Versuche nachweisen, dafs die die Röhre erfüllende Flüssigkeitssäule fortwährend von unten durch eindringendes Wasser von hoher Temperatur erhitzt wird, während es von oben an dem grofsen Wasserspiegel des Beckens eine stete Abkühlung erleidet. Diese letztere vermittelt sich in der Röhre selbst durch einen im oberen Theile derselben auf- und absteigenden Strom, der im Centrum der Röhre als erhitzte Wassersäule empordringt, sich an der Oberfläche des Beckens gegen den Rand desselben hin verbreitet, und nach der Abkühlung am Boden des Bassins in die Röhre zurückfliefst. Um diesen Strom nachzuweisen, reicht es hin, in den Mittelpunkt des Geisirbeckens einige Papierblättchen zu werfen, die sogleich auf der Oberfläche an den Rand getrieben und von da wieder am Boden der Röhre zugeführt werden.

Die Temperaturveränderungen, welche die jenem abkühlenden und erhitzenden Einflusse unterworfene Wassersäule in ihren verschiedenen Schichten während eines Intervalls zweier Eruptionen erleidet, haben den Gegenstand einer Reihe thermometrographischer Messungen ausgemacht, die Hr. Des Cloizeaux und ich am Geisir gemeinschaftlich ausgeführt haben. Das nachstehende Schema enthält einen Theil der von uns erhaltenen Resultate in übersichtlicher Zusammenstellung:

6. Juli 8^h 20′ p. m.		7. Juli 2^h 55′ p. m.		7. Juli 7^h 58′ p. m.	
Höhe üb. d. Boden.	Temperatur.	Höhe üb. d. Boden.	Temperatur.	Höhe üb. d. Boden.	Temperatur.
0	123°,6 C.	0	127°,5 C.	0	126°,5 C.
4^m,8	122 ,7	5^m	123 ,0	-	-
9 ,6	113 ,0	9	120 ,4	9 ,85	121 ,8
14 ,4	85 ,8	14 ,75	106 ,4	14 ,75	110 ,0
19 ,2	82 ,6	19 ,55	85 ,2	19 ,55	84 ,7

Es ergiebt sich daraus:

1) dafs die Temperatur der Geisircolonne, wie schon Lottin und Robert beobachteten, von unten nach oben abnimmt;

2) dafs, kleine Störungen abgerechnet, die Temperatur an allen Punkten der Säule mit der nach der letzten Eruption verflossenen Zeit in stetem Steigen begriffen ist;

3) dafs dieselbe an keinem Punkte selbst bis einige Minuten vor der grofsen Eruption in der ruhenden Wassersäule den Kochpunkt erreicht, der dem Atmosphären- und Wasserdruck am Orte der Beobachtung entspricht;

4) dafs die Temperatur in der mittleren Höhe des Geisirrohrs dem daselbst der drückenden Wassersäule entsprechenden Kochpunkte am nächsten liegt, und um so näher rückt, je mehr der Zeitpunkt einer grofsen Eruption herannaht.

Fafst man zunächst die Periode in's Auge, welche der Eruption unmittelbar vorangeht, so ergiebt sich, dafs nur ein sehr geringer Anstofs nöthig ist, um einen grofsen Theil der Wassersäule plötzlich zum Kochen, und, wie sich sogleich ergeben wird, in Eruption zu versetzen. Jede Ursache nämlich, welche diese Wassercolonne nur um einige Meter emporhebt, mufs diese Wirkung zur Folge haben. Denkt man sich z. B. eine solche Hebung um 2^m, so wird die über einem Punkte *a* drückende Flüssigkeitssäule um eine Höhe *ab* verkürzt. Die Temperatur *a* der nun unter einem um *ab* geringeren Druck befindlichen Wasserschicht liegt jetzt um ungefähr 1° über dem entsprechenden Kochpunkt des Wassers. Dieser Ueberschufs von 1° wird daher sogleich zur Dampfbildung verwendet, und erzeugt im

vorliegenden Fall, wie eine leichte Rechnung zeigt, aus einer 1^m hohen Wasserschicht eine ungefähr gleich hohe Dampfschicht, um deren Höhe die sämmtlichen Druckkräfte abermals verringert werden. Durch diese Druckverminderung wird ein neuer, namentlich auch tiefer liegender Theil der Wassersäule über den Kochpunkt versetzt; es erfolgt eine neue Dampfbildung, die abermals eine Verkürzung der drükkenden Flüssigkeitsschichten zur Folge hat, und so in ähnlicher Weise fort, bis das Kochen von der Mitte des Geisirrohrs bis nahe an den Boden desselben fortgeschritten ist, vorausgesetzt dafs nicht andere Umstände diesem Spiele schon früher ein Ziel setzen.

Ist es aus diesen Beobachtungen einleuchtend, dafs die Wassersäule im Geisirrohr vom Mittelpunkte aus auf eine gewisse Erstreckung hin plötzlich in's Kochen gerathend, durch den dabei gebildeten Dampf gehoben, successiv unter den Druck einer Atmosphäre gelangt, so läfst sich andererseits durch eine einfache Rechnung nachweisen, dafs die bei diesem plötzlich eintretenden Verdampfungsprocefs entwickelte mechanische Kraft mehr als hinreichend erscheint, um die ungeheuere Wassermasse des Geisirs bis zu der erstaunenswerthen Höhe emporzuschleudern, welche diesen schönen Eruptionsphänomenen einen so grofsartigen Charakter verleiht. Es läfst sich nämlich die Gröfse dieser Kraft leicht ermessen, wenn man aus den oben mitgetheilten Versuchen mit Hülfe der latenten Wärme und des specifischen Gewichts des Wasserdampfs die Dampfmenge berechnet, welche beim Aufsteigen eines Abschnitts der Wassersäule bis zur Mündung des Geisirrohrs in Freiheit tritt. Aus einer solchen Berechnung ergiebt sich z. B. mit Hülfe der leicht verständlichen Formel $H = h\left(\frac{t-100}{w}\right)\frac{1,366}{s}$, worin die Höhe der von ihrer mittleren Temperatur t auf 100° C. durch Verdampfung abgekühlten Wassersäule, w die latente Wärme des Wasserdampfs, und s das specifische Gewicht desselben bedeutet, — dafs in der, einer Eruption unmittelbar vorangehenden Zeit eine nur 12^m lange Wassersäule,

welche sich in einer Höhe von 5^m über dem Boden der Röhre bis zu 17^m über demselben erstreckt, eine 636^m,8 hohe Dampfsäule (zu 100° und einem Atmosphärendruck angenommen) vom Querschnitt des Geisirrohrs erzeugt, die sich als continuirlich wirkende Triebkraft aus der emporgepreſsten Wassermasse entwickelt hat, wenn deren unterer Theil an die Geisirmündung gelangt ist. Die ganze Geisircolonne von dem Punkte an gerechnet, wo ihre Temperatur 100° C. beträgt, bis zum Boden würde nach einer ähnlichen Rechnung eine solche Dampfsäule von 1041^m Höhe erzeugen. Daſs diese ungeheuere Kraft sich nicht in einem einzigen Eruptionsstrahl erschöpfen kann, ist leicht begreiflich, denn die in der Luft abgekühlten Wasserstrahlen des Ausbruchs stürzen fortwährend in das Geisirrohr zurück, und unterbrechen die Kraft der empordringenden Dampfsäule auf Augenblicke dadurch, daſs der Dampf in dem abgekühlten zurückstürzenden Wasser so lange condensirt wird, bis die Temperatur des letzteren wieder auf den Kochpunkt gestiegen ist, und es dadurch von Neuem die Fähigkeit erlangt, emporgeschleudert zu werden. Daſs die Discontinuität der gleichsam in successiven Schüssen aus dem Rohr hervorbrechenden Wassergarben in der That diesem Umstande beizumessen ist, davon kann man sich leicht durch die Wahrnehmung überzeugen, daſs zwischen den einzelnen emporsteigenden Strahlen das Wasser aus dem Bassin in die Röhre zurückströmt, und selbst auf Augenblicke mit Gewalt von derselben eingesogen wird. Diese Erscheinung erklärt zugleich die oft auf einen Zeitraum von mehr als 4 Minuten verlängerte Dauer der groſsen Eruptionen.

Es bleibt nur noch zu erklären übrig, durch welche Ursache die Wassercolonne jene Hebung erleidet, die den ersten Anstoſs zur Eruption giebt. Ein groſser Theil der Isländischen Thermen zeigt die leicht erklärliche Eigenthümlichkeit, daſs sich periodisch an gewissen Stellen in dem Wasser des Quellenbassins eine Anzahl groſser Dampfblasen bildet, die bei dem Aufsteigen in eine obere kältere Schicht plötzlich wieder condensirt werden. Es entsteht da-

durch stets eine kleine Detonation, die von einer halbkugelförmigen Hebung und gleich darauf wieder erfolgenden Senkung der Wasseroberfläche begleitet ist. Auch der grofse Geisir ist durch eine periodische Folge solcher Dampfdetonationen charakterisirt, die erst 4 bis 5 Stunden nach einer grofsen Eruption ihren Anfang nehmen, und sich dann in Zwischenzeiten von 1 bis 2 Stunden bis zum nächsten Ausbruch, dem sie stets in rascher Folge und grofser Heftigkeit unmittelbar vorangehen, wiederholen. Die Erklärung der Periodicität dieser Detonationen bietet keine Schwierigkeiten dar. Sie ist leicht aus dem Umstande erklärlich, dafs wenn in den Zuführungskanälen des Geisirrohrs eine Wasserschicht unter dem andauernden Einflusse der vulkanischen Bodenwärme in's Kochen geräth, und der gebildete Dampf bei dem Aufsteigen in die höheren kälteren Wassermassen wieder condensirt wird, die Temperatur dieser kochenden Schicht durch die in ihr stattgehabte Dampfbildung so weit erniedrigt wird, dafs sie nach der Condensation der im Wasser aufsteigenden Dämpfe wieder dem ursprünglichen höheren Drucke ausgesetzt, eine längere Zeit nöthig hat, um von Neuem bis zum Siedpunkt erhitzt zu werden. Die durch diesen Umstand bewirkte periodische Hebung der Wassersäule im Geisir pflegt, der durchschnittlichen Wassermasse nach zu urtheilen, welche dabei aus der Mündung der Röhre in Gestalt eines konischen Wasserberges hervordringt, selten mehr als 1 bis 2 Meter zu betragen.

Eine solche Hebung ist aber nicht eher im Stande irgend eine Wasserschicht in eine Höhe zu versetzen, wo sie in Folge der daselbst stattfindenden Druckverminderung in's Kochen gerathen könnte, bis die Wassermasse durch allmälige Erhitzung die etwas höhere Temperatur angenommen hat, welche einige Minuten vor der wirklich eintretenden Eruption in der That beobachtet wurde. Alle übrigen dieser Periode vorangehenden Hebungen dagegen werden nur im Stande seyn, die unteren erhitzten Wassermassen durch Stofs in den oberen Theil der Gei-

sirröhre theilweise emporzutreiben, wo diese Massen unter dem verminderten Drucke in's Kochen gerathen, und die kleinen, mit geringen Eruptionen verbundenen Aufkochungen bewirken, die man zwischen den gröfseren Ausbrüchen beobachtet. Diese kleinen Eruptionen sind daher gleichsam mifslungene Anfänge der grofsen, die sich von dem Ausgangspunkte der Dampfbildung, wegen der noch zu niedrigen Temperatur der Wassersäule, nur auf kurze Erstreckungen hin fortpflanzen können.

Hält man die eben entwickelte, auf sorgfältige Beobachtungen gestützte Theorie mit der alten Geisirhypothese zusammen, so begreift man um so weniger, wie sich die letztere so lange hat in der Wissenschaft erhalten können, als sich die Widersprüche nicht verkennen lassen, in denen sie mit Thatsachen steht, die man bei jeder Eruption zu beobachten Gelegenheit hat. Die jener Hypothese entsprechende Vorstellung von unterirdischen Dampfkesseln, welche abwechselnd bald mit Dampf, bald mit Wasser erfüllt seyn sollen, ist nämlich ganz unverträglich mit der einfachen Beobachtung, dafs die bei den Eruptionen über den Rand des Bassins geschleuderten Wassermassen vollkommen der unmittelbar darauf eintretenden Niveauerniedrigung des Wassers entsprechen, und daher das von jener Hypothese nothwendig geforderte Zurücktreten des Wassers in den supponirten unterirdischen Dampfkessel in der Wirklichkeit gar nicht stattfindet. Es könnte daher überflüssig erscheinen noch einer anderen Beobachtung zu erwähnen, welche die völlige Unhaltbarkeit der bisherigen Ansicht darthut, wenn nicht daraus zugleich, ganz in Uebereinstimmung mit der eben entwickelten Theorie, gefolgert werden könnte, dafs der untere Theil des Geisirs oft gar nicht an der stürmischen Bewegung Theil nimmt, welche sich während der grofsen Eruption im oberen Theile desselben kund giebt. Es ist mir nämlich geglückt, während eines Ausbruchs, der eine Höhe von 43,3 Meter erreichte, einen Thermometrographen unversehrt am Boden der Geisirröhre zu erhalten, und daran eben so wie dicht vor dem Ausbruch eine um

mehr als 9° C. niedrigere Temperatur zu beobachten, als dem Kochpunkte an dieser Stelle entsprechen würde — eine Beobachtung, die eine Ungereimtheit in sich schliefst, wenn man im Sinne der alten Hypothese annehmen wollte, dafs das an einer tieferen Stelle *kochende* Wasser, von unten in das Geisirrohr geprefst, die Eruption bewirke.

Der *Strokkr*, nächst dem Geisir die gröfste Eruptionsquelle in Island, liegt bekanntlich nur einige 100 Schritte von diesem entfernt. Der Bau desselben bietet Eigenthümlichkeiten dar, die auf seinen Mechanismus von besonderem Einflufs sind. Aus den von Hrn. Des Cloizeaux und mir angestellten Sondirungen hat sich ergeben, dafs das Rohr nur 13^m,55 tief ist, und nicht wie bei dem Geisir cylindrisch, sondern in der Art trichterförmig, dafs sein Durchmesser an der Mündung 2^m,4, in einer Tiefe von 8^m,3 aber nur noch 0^m,26 beträgt. Das Wasser, dessen Niveau 3^m bis 4^m,5 unter der Mündung steht, hat keinen Abflufs, und wird nur durch die Eruptionen entleert. Da die gesammte, einer Sondirung zugängliche Wassersäule fortwährend in heftigem Sieden begriffen ist, so müssen die verschiedenen Temperaturen derselben constant bleiben, und dem in den einzelnen Schichten stattfindenden Drucke entsprechen. *Bei* den nachstehenden Messungen, welche Hr. Des Cloizeaux und ich unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln angestellt haben, ist daher auch auf die Zeit nicht Rücksicht genommen, welche seit der letzten Eruption verflossen war.

Höhe vom Boden.	Temperatur.	Wasserdruck.
0	115°,0 C.	Eruption
0^m,35	113 ,9	15^m,6
2 ,95	114 ,2	15 ,1
4 ,65	113 ,7	15 ,6
6 ,20	109 ,3	13 ,6
8 ,8	99 ,0	10 ,2

Aus diesen Versuchen ergiebt sich zunächst:

1) dafs in dem oberen weiten Theile des Strokkrrohrs der Siedpunkt der Wasserschichten, ganz wie es die Theo-

rie fordert, dem auf denselben lastenden Drucke entspricht;

2) dafs in dem unteren engeren Theile des Rohrs die Temperatur vom Boden bis zu 4^{m},6 Höhe mit kleinen Veränderungen sich gleich bleibt;

3) dafs die dort auf eine Erstreckung von 4^{m},6 sich gleichbleibende, im Mittel ungefähr 114° C. betragende Temperatur dem Siedpunkte einer unter einem Druck von 16^{m},5 Wasserhöhe befindlichen Wassermasse entspricht;

4) dafs wenn man sich, wie es bei der vorstehenden Zahlenreihe geschehen ist, den unteren engen Kanal bis zu 4^{m},65 mit zuströmendem Dampf erfüllt denkt, der auf diesem Dampf lastende Wasserdruck in der That nahe an 16^{m},5 (ungefähr 15^{m},5) beträgt;

5) dafs während einer Eruption von 48^{m},7 Höhe die Temperatur am Boden des engen Kanals bis auf 115° C. stieg.

Man kann daher nicht daran zweifeln, dafs der untere enge Theil des Strokkrtrichters von einem empordringenden Dampfstrahl erfüllt ist, der die in verschiedenen Höhen sich gleichbleibende Temperatur an dieser Stelle bedingt, während das im oberen Trichter von diesem Dampfstrahle getragene Wasser durch denselben fortwährend im Kochen erhalten wird. Die Kraft aber, welche die periodischen grofsen Eruptionen bedingt, mufs in gröfseren, für directe Versuche unzugänglichen Tiefen ihren Sitz haben. Es läfst sich diefs schon aus dem Umstande folgern, dafs, wenn man den Dampfkanal durch Erde, Steine und Rasen verstopft, nach 20 bis 30 Minuten eine grofse Eruption erfolgt, welche die Verstopfung des Kanals fortschleudert, und nachdem sie zuerst das schlammige Wasser des Trichters ausgeworfen, krystallhelle Wasserstrahlen oft an 57 Meter hoch emportreibt. Dafs diese demnach unterhalb des allein noch den Messungen zugänglichen Dampfkanals hervorbrechenden Eruptionen durch eine dem Geisirapparat ganz ähnliche Vorrichtung periodisch in Thätigkeit gesetzt werden können, leuchtet von selbst ein, wenn man erwägt,

Digitized by Google

dafs die Bedingungen der an dem oberen Theile dieses unterirdischen Apparates nöthigen Abkühlung des Wassers durch den dort stattfindenden Verdampfungsprocefs selbst gegeben sind. Allein auf den Mechanismus eines solchen Apparates näher einzugehen, halte ich um so mehr für überflüssig, als eine solche Betrachtung auf Annahmen führen würde, die sich nicht — wie bei dem grofsen Geisir — durch directe Messungen beweisen lassen.

X. *Meteoreisen-Fall bei Braunau in Böhmen am 14. Juli d. J.*

(Mittheilung von Hrn. Apotheker Beinert zu Charlottenbrunn in Schlesien.)

Am 14. Juli des Morgens um $3\frac{3}{4}$ Uhr, als der östliche Horizont in schöner reiner Morgenröthe erglühte und unbewölkt war, den westlichen dagegen tief unten eine dunkle Wolkenwand verhüllte, wurden die Bewohner der Stadt und Umgegend von Braunau in Böhmen durch zwei auf einander folgende heftige Explosionen von Kanonenschufsstärke, und zwar in dem Zeitraum, der zum Abfeuern einer Doppelflinte nöthig ist, aus dem Schlafe geweckt und in Schrecken gesetzt. Es war durch das ganze Braunauer Ländchen, vom Hutberg aus bis Wünschelburg und Albendorf in der Grafschaft Glatz, also längs des Quadersandsteinzuges, der an der Heuscheuer endigt, ein heftiges, mehrere Minuten andauerndes Sausen und Brausen hörbar. Die Menschen eilten an die Fenster und in's Freie, so auch der wissenschaftlich gebildete K. K. Oberförster Hr. Pollack in Braunau, dem ich die folgenden Nachrichten zu verdanken habe. Derselbe erzählte mir, als ich ihn am 16. d. M. Nachmittags um 4 Uhr besuchte, wörtlich, wie folgt:

»Es bildete sich bei sonst ziemlich wolkenfreiem Himmel, an dem noch einige Sterne glänzten, über dem von Braunau aus nordöstlich gelegenen Dorfe Hauptmannsdorf eine kleine schwarze Wolke, die sich während ihres Hin-

und Hertreibens zu einem horizontalen, ungefähr klafterlangen Streifen geformt hatte. Diese Wolke sah man mit einem Male in feuriges Erglühen versetzt und nach allen Richtungen Blitze zucken, gleichzeitig zwei Feuerstreifen scheinbar aus ihr nach der Erde niederfahren, worauf die beschriebenen Kanonenschläge erfolgten. Gleich darauf sah man an dem Punkte der feurigen Wolke eine aschgraue Wolke von rosettenartigem Umrifs längere Zeit stehen, die, nach Nordost und Südwest sich theilend, in Streifen auslief und endlich verschwand, wobei deutlich wahrzunehmen war, in wie grofser Bewegung sich die Luft in jenem Punkte befand. Auf Grund dieser Erscheinung machte Hr. Pollack sofort den sehr richtigen Schlufs auf einen Meteorsteinfall, während die meisten anderen Menschen der Meinung waren, es müsse der Blitz an mehreren Orten eingeschlagen haben.«

Hierauf verbreitete sich auch alsbald die Nachricht, dafs diefs der Fall in Hauptmannsdorf sey, wo der Blitz in die Böschung eines Ackerraines, 100 Schritt vom Dorfe entfernt, eingeschlagen habe. Diese Nachricht fand man in sofern bestätigt, als auf diesem, 1200 Schritt nordöstlich von der Stadt Braunau entfernten, Punkte ein 3 Fufs tiefes Loch in der Erde vorgefunden wurde, [1]) worin sich eine glühende Masse befand, die um 10 Uhr des Vormittags, also sechs Stunden nach ihrem Fallen, noch so heifs war, dafs keine menschliche Hand sie anzufassen vermochte, ohne sich zu verbrennen. Diese Meteormasse, deren Gewicht 42 Pfund 6 Loth österreichisches Gewicht beträgt, wurde an das K. K. Oberamt in Braunau abgeliefert, von dem aus sie an das K. K. Museum in Wien befördert werden wird. Die äufsere Form dieser Masse beschreibt ein unregelmäfsiges verschobenes Viereck, dessen Flächen über und über mit Concavitäten bedeckt sind, deren Einfassung ziemlich deutlich

1) Der Mann aus Hauptmannsdorf, vor dessen Augen die Meteormasse niederfiel, heifst Joseph Tepper, und ist derselbe von der Oberamtsverwaltung in Braunau protocollarisch vernommen, und seine Aussagen actenmäfsig niedergelegt worden.

sechseckige, mehr oder weniger in's Längliche gezogene, Zellen bilden. Die ganze Masse ist äufserlich eisengrau angelaufen und nur in den tieferen Punkten einige dieser Zellen mit einem gelbbraunen Ueberzuge, auf welchem kleine glimmerartig metallischglänzende Blättchen sitzen, bedeckt. Auf dem Bruche zeigt die Masse ein deutlich krystallinisch-blättriges Gefüge von einem Metallglanz, der zwischen Blei und Zink mitten inne zu stellen ist. Das specifische Gewicht dieses Meteoreisens beträgt =7,7142. Es besitzt eine Härte, der die besten Stahlmeifsel weichen müssen, erglüht im Schmiedefeuer sehr rasch und läfst sich unterm Hammer leicht strecken, auch mit der Stahlfeile bearbeiten, wobei es sich rasch und stark erhitzt.

Nächst dem Vorfall in Hauptmannsdorf verbreitete sich die Nachricht, der Blitz habe in das eine Viertelstunde von der Stadt gelegene Domicialhaus in dem sogenannten Ziegelschlage, welches von einem armen Familienvater, Namens Pohl bewohnt wird, ohne zu zünden, eingeschlagen. [1]) In Folge dessen verfügte sich der Hr. Oberförster Pollack an Ort und Stelle, und fand in dem Schindeldache des Hauses ein kopfgrofses Loch, aufserdem eine Latte, einen Sparren, den Lehmestrich, nebst dem darin liegenden Holzthrom diagonal durchgeschlagen und in der südöstlichen Bindewand der Kammer eine Zertrümmerung, worunter das Meteor mit vielem Fleifs gesucht, jedoch erst am 15. d. M. von Hrn. Pollack gefunden und ebenfalls an die oben benannte Behörde abgeliefert wurde. Es besitzt dasselbe ein Gewicht von 30 Pfund 16 Loth, und ist blofs in der äufseren Form, die mit einer colossalen Austerschale einige Aehnlichkeit hat, von dem in Hauptmannsdorf niedergefallenen Stücke verschieden. Die sechseckigen Concavitäten sind bei diesem Stück weit deutlicher, tiefer und mit mehr röthlichbraunem Oxyd belegt. Das beim Durchschlagen des Estrichs eingeschmolzene unverbrannte Stroh giebt demselben, in der Ferne gesehen, einen Goldglanz.

1) Zeitungsnachrichten zufolge fiel die Masse in das Schlafzimmer der Kinder, ohne diese indefs zu beschädigen. *P.*

Zusatz des Herausgebers. — Das in vorstehenden Zeilen beschriebene Ereignifs verdient die Aufmerksamkeit in besonderem Grade, da die herabstürzende Masse nicht zur Klasse der eigentlichen Meteorsteine, sondern zu der viel seltneren der gediegenen Eisenmassen gehört, deren Niederfallen bisher nur erst ein einziges Mal, am 26. Mai 1751 zu Hradschina im Agramer Comitat, wirklich beobachtet worden ist. Dieser Merkwürdigkeit wegen wandte ich mich zur Erlangung sicherer Nachrichten an Hrn. Beinert, dessen Eifer um Auffindung der unerwarteten Ankömmlinge bereits die Zeitungen rühmlichst gedacht hatten. Hr. B. hat die Güte gehabt, dem obigen Berichte ein Paar Zeichnungen beizulegen, welche ich, da sie ein sehr anschauliches Bild von der Gestalt und äufseren Beschaffenheit der Masse gewähren, auf Taf. IV dieses Hefts in Steindruck habe wiedergeben lassen. Diese Zeichnungen sind von Hrn. Studiosus von Heyden aus Breslau angefertigt; sie stellen ihren Gegenstand natürlich im verjüngten Maafsstab dar, No. 1 das zu Hauptmannsdorf gefallene Stück von 42 Pfund 6 Loth, und No. 2 das zu Ziegelschlag von 30 Pfund 16 Loth.

Hr. B. fügt brieflich noch hinzu, dafs das eine Stück an das K. K. Museum zu Wien, und das andere an das Kloster zu Braunau abgeliefert werden würde, und dafs er meinen Wunsch, um Einsendung einer zur Analyse hinlänglichen Menge, leider nicht erfüllen könne, da er selbst nur eine geringe Quantität erhalten habe. Eine kleine Probe davon ist indefs nach Breslau gegangen, und sowohl dort durch Hrn. Duflos, als durch Hrn. Johl, Gehülfen des Hrn. Beinert zu Charlottenbrunn, der Nickelgehalt der Eisenmassen sicher dargethan. Eine andere Probe ist Hrn. Prof. Magnus zugegangen, und von diesem kürzlich in der K. Academie vorgezeigt worden.

XI. *Kohlenbildung auf nassem Wege;* *von R. Göppert.*

(Aus einem vom Hrn. Verf. übersandten Berichte der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, Sitzung vom 16. Juni 1847.)

Bereits im vorigen Jahre theilte ich der Gesellschaft einige Nachrichten mit über den mit glücklichem Erfolge gemachten Versuch, *Kohle auf nassem Wege* zu erzeugen, indem die zu diesem Versuche bestimmten Vegetabilien längere Zeit hindurch unter Zutritt der Luft in Wasser gelegt wurden, dessen Temperatur am Tage 80° R. und des Nachts etwa 50° bis 60° R. betrug. Auf diese Weise wurde von manchen Pflanzen schon nach einem Jahre, bei andern erst in zwei Jahren ein Product erzielt, welches in seiner äufseren Beschaffenheit von *Braunkohle* nicht mehr zu unterscheiden war, wiewohl ich eine der Beschaffenheit der Steinkohle ähnliche Bildung oder Kohle von schwarzer glänzender Beschaffenheit selbst nach $2\frac{1}{2}$ Jahre durch dieses Verfahren nicht erreichte. Dieses gelang erst durch einen Zusatz von einer sehr kleinen Quantität von schwefelsaurem Eisen, etwa $\frac{1}{96}$ Proc., indem ich von der Ueberzeugung ausging, dafs das in den Steinkohlen so häufige Schwefeleisen unstreitig aus den Pflanzen, welche zu ihrer Bildung beitrugen, stamme. Nun bin ich zwar weit davon entfernt, zu glauben, dafs die Pflanzen der Vorwelt, ehe sie in die Schichten gehüllt wurden, oder in diesem letzteren Zustande selbst sich in einer Flüssigkeit von so hoher Temperatur befunden haben sollten, sondern meine nur, dafs die von mir gewählte Verfahrungsart, welche ich auch den Chemikern für Analysen, namentlich zur Erreichung geognostischer und geologischer Zwecke, empfehle, dazu diene, den Kohlenbildungsprocefs zu beschleunigen, und insbesondere die Zeit zu ersetzen, die wir bei unserem vergänglichen Daseyn in den Laboratorien nicht substituiren können. Neue, zu den früheren schon von mir seit mehr als zehn Jahren fortdauernd gelieferte, Beweise für die *Bildung der Braun-* oder *Steinkohle auf nassem Wege* gehen hieraus hervor, wie ich denn glaube, auf sehr ungezwungene Weise hieraus schliefsen zu dürfen, dafs es zur einstigen Bildung unserer Kohlenlagen nicht eines so *unendlich langen Zeitraumes* bedurfte, als die Geologen gewöhnlich anzunehmen geneigt sind. Auch dient die obige Me-

thode dazu, die Bildung der fossilen Harze recht anschaulich zu machen. Venetianischer, auf diese Weise mit Zweigen von *Pinus larix* oder dem Lerchenbaume digerirter Terpenthin hatte, unter gleichzeitig erfolgter Veränderung seines specifischen Geruches, nach einem Jahre schon fast die Fähigkeit verloren, sich in Weingeist aufzulösen, näherte sich also in dieser Beziehung dem Bernstein, der bekanntlich von Weingeist fast gar nicht aufgenommen wird. Man wird es wohl nicht ganz unwahrscheinlich finden, dafs es gelingen dürfte, mehrere solche in das Pflanzenreich, nicht in das Mineralreich gehörende Harze, wie Retinasphalt, Bernstein u. dergl. einst *künstlich darzustellen.*

Bei Gelegenheit der Vorzeigung zweier, in einer in dem unteren Tertiärsande von der Hardt bei Kreuznach gefundenen Schwerspathkugeln enthaltenen Pinuszapfen, der ersten in diesem im Wasser absolut unlöslichem Mineral entdeckten vegetabilischen Reste, suchte der Verfasser aus der Beschaffenheit der Vegetation zu beweisen, dafs die Catastrophe, welche die Fossilisation mehrerer Braunkohlenlagen einleitete, sich im Frühjahr oder Frühsommer ereignet haben dürfte. Hr. Berghauptmann v. Dechen hatte die Güte, dieses interessante Fossil zur Untersuchung mitzutheilen.

XII. *Bemerkung zu dem Aufsatz: „Die Berechnung des specifischen Gewichts von Gemengen".*

In diesen Annalen, 1847, Heft V, S. 129, findet sich eine Correction einiger von mir in einer Notiz (Wöhler und Liebig's Annalen, Februarheft 1847) mitgetheilten Dichtigkeitsbestimmungen. Ohne das Verdienst des anonymen Verfassers schmälern zu wollen, finde ich mich zu der Bemerkung veranlafst, dafs *ich dieselbe Berichtigung,* und vielleicht in noch einfacherer Form (es ist die elementare Archimedes-Gleichung), *fast unmittelbar nach Absendung jener Notiz,* d. h. *schon vor mehreren Monaten,* an die hochgeachtete, mir befreundete Redaction jenes Journals gesandt, um den Flüchtigkeitsfehler wo möglich noch vor dem Druck erwähnter Notiz zu verbessern, und dafs nur ein zufälliger Umstand bisher die Publication derselben verhindert haben kann. Zerstreutheit kann bei übereilter Redaction *kleinerer* Notizen den Physiker gerade bei der *elementarsten* Rech-

nung am leichtesten zum Uebersehen von Fehlern veranlassen, die er bei *gröfseren* Untersuchungsreihen und *höherem Calcül*, selbst jeder *einfacheren Differentialgleichung* sicher auf der Stelle wahrnimmt. Kein unbefangener Beurtheiler wird ihm deshalb die gröbste Unkenntnifs des mathematischen *A B C* zumuthen. Ich hoffe, der geehrte Verfasser wird bei näherer Kenntnifs meiner übrigen Untersuchungen, so geringfügig sie im Verhältnifs zum Ganzen der Wissenschaft auch seyn mögen, die Ueberzeugung gewinnen, dafs es weder für mich, noch für die übrigen Leser dieser Zeitschrift einer dogmatischen Demonstration bedurft hätte, der sich sein eigner feiner Tact schon *a priori* widersetzte (*l. c. p.* 129).

Dorpat, im Juli 1847. C. Schmidt, Dr.

XIII. *Merkwürdiger Blitzschlag.*

Am 18. Juni d. J. Abends 9 bis 11½ Uhr entlud sich ein sehr heftiges Gewitter, verbunden mit wolkenbruchähnlichen Regengüssen, über der Stadt Bernstadt und deren Umgegend. Ein Blitzstrahl traf, ohne zu zünden, den Kirchthurm des ¾ Meilen entfernten Dorfes Sadewitz; ein anderer eine Weide bei dem 1 Meile entlegenen Dorfe Wabnitz. Zwei kurz auf einander folgende Schläge trafen die Namslauer Vorstadt, auch ohne zu zünden, wovon der eine in dem mit dem Wohnhause verbundenen Stalle eines Fuhrmanns zwei Pferde tödtete, der andere, von einem merkwürdigen Phänomen begleitet, gleichfalls im Hofe eines Fuhrmanns, unmittelbar am Brunnen in die Erde fuhr. Gleich nach dem Schlage brauste plötzlich das Wasser in dem ziemlich tiefen Brunnen auf, wallte und zischte wie beim Kochen, und überschwemmte heraufsteigend und überfliefsend den Hof, dabei einen hohen, empfindlichen Wärmegrad zeigend und Schwefelgeruch verbreitend. Der Blitz selbst hatte ein 1½ Ellen tiefes und eben so viel im Durchmesser haltendes ganz rundes Loch gemacht, ohne dafs man sah wohin die dasselbe ausfüllende Erde gekommen. Am andern Morgen war der Brunnen mit Schlamm angefüllt, das sonst klare und wohlschmeckende Wasser ganz versiegt, und das zurückgebliebene getrübt und von salpetrigem Geschmack.

1847. ANNALEN №. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXII.

I. *Ueber die Abhängigkeit einiger Cohäsionserscheinungen flüssiger Körper von der Temperatur;*
von M. L. Frankenheim.

Die Beobachtungen, deren Resultate ich hier mittheilen will, beziehen sich blofs auf den Zustand der Ruhe, und gehören zu der von Laplace, Gaufs und Poisson mathematisch betrachteten Klasse von Cohäsionserscheinungen. Man könnte sie die *statischen* nennen, im Gegensatze zu den *dynamischen*, bei denen der flüssige Körper unter dem Einflusse der Cohäsion durch enge Röhren oder an Platten fortgleitet. Aber zwischen diesen statischen und dynamischen Erscheinungen ist es noch nicht gelungen, wie bei der gewöhnlichen Mechanik oder der Elasticität der festen Körper, das die beiden verwandten Abtheilungen verbindende Gesetz zu finden; der Physiker ist daher genöthigt, sie vorläufig als von einander unabhängig zu behandeln.

Mit diesen beiden Abtheilungen sind die Cohäsionserscheinungen der flüssigen Körper noch lange nicht erschöpft. Es gehört dahin noch die Elasticität, die sich beim Schalle oder dem allseitigen Drucke zeigt, die Kraft, mit der die flüssigen Theile ihrer Trennung von einander oder anderen Körpern widerstehen, und die man an gut ausgekochten Röhren, beim Sieden und in unzähligen anderen Fällen wahrnimmt, und endlich auch das specifische Gewicht, das man ebenfalls als ein unmittelbares Product der Cohäsionskräfte ansehen mufs.

Um nun die Klasse von Cohäsionserscheinungen, mit denen wir uns hier beschäftigen wollen, von den übrigen zu unterscheiden, die ganz anderen Gesetzen folgen, habe ich in meiner ersten Abhandlung darüber für die blofs aus

der Wechselwirkung homogener Flüssigkeiten hervorgehenden statischen Erscheinungen die Bezeichnung *Synaphie* vorgeschlagen, und *Prosaphie* für die verwandten Erscheinungen, wo die Flüssigkeit einen heterogenen, d. h. nicht benetzten Körper berührt. Diese von mehreren Physikern angenommenen Ausdrücke werde ich auch hier beibehalten.

Geschichtliches.

Der Hauptinhalt der folgenden Arbeit ist der Einfluſs der Temperatur auf die Synaphie. Was darin vor dem Jahre 1835 geschehen, habe ich in meiner *Cohäsionslehre*, S. 87, angeführt [1]). Da es an zuverlässigen Beobachtungen fehlte, so gingen Laplace sowohl, als später Poisson von der nicht unwahrscheinlichen Hypothese aus, daſs die Kraft der Synaphie für sich selbst von der Temperatur unabhängig sey. Aber jede Anziehung zwischen Körpern ist proportional dem Producte ihrer specifischen Gewichte, also bei homogenen Körpern dem Quadrate desselben. Bei höheren Temperaturen würde also die in Haarröhrchen gehobene Last in diesem Verhältnisse kleiner seyn. Aber diese Last selbst entspricht bei einer wärmeren und daher leichteren Flüssigkeit einer höheren Säule. Es bleibt also die Höhe der gehobenen Säule umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte. Ein Paar Versuche, die Gay-Lussac bei Wasser von 8°,5 und 11° C. anstellte, widersprechen dieser Ansicht nicht. Aber dieses Intervall von 2° ½ ist viel zu klein, um die Sache zu entscheiden.

1) Nicht in diesem Werk, aber in meiner Abhandlung, Erdm. Journ., Bd. 23, S. 404, habe ich Laplace die Meinung zugeschrieben, daſs die Höhe einer Flüssigkeit in der Haarröhre dem specifischen Gewichte umgekehrt proportional sey. Dieses war jedoch, wie Brunner in seiner Abhandlung verwandten Inhalts (Poggendorff's Ann., Bd. 70, S. 492) mit Recht bemerkt, ein Versehen. Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, daſs der treffliche Montanari 1667, von dem Brunner S. 489 sagt, er sey von den neueren Physikern ganz unbeachtet geblieben, von mir ausführlich und nach Gebühr gewürdigt (Cohäsionslehre, S. 48), und, wie ich wohl sagen darf, einer anderthalbhundertjährigen Vergessenheit entrissen worden ist.

Der Einfluſs der Temperatur auf den Stand der Flüssigkeit in Haarröhren ist zwar gleicher Art wie Laplace annahm, aber weit beträchtlicher, als auch das specifische Gewicht.

Dieses ging schon aus einigen a. a. O., S. 86, mitgetheilten Beobachtungen hervor. Der Unterschied von 0° und 16°,5 (nicht 6°,5, wie es durch einen im Druckfehler-Verzeichnisse corrigirten Fehler heiſst) betrug am Wasser etwa $\frac{1}{33}$ der Höhe in der Haarröhre, während der Unterschied im specifischen Gewichte nur etwa $\frac{1}{1000}$ beträgt. Dasselbe, und zwar quantitativ ziemlich richtige, Resultat gaben einige andere dort als beiläufig mitgetheilte Beobachtungen an Wasser und Weingeist, bei denen die Flüssigkeit im Gefäſse stark erwärmt und die Röhre durch wiederholtes Eintauchen auf einer möglichst gleichen Temperatur erhalten wurde.

Aber genaue Resultate können nur erlangt werden, wenn Röhre und Behälter in demselben Bade stehen. Zu diesem Behufe richtete ich den Apparat vor, den Hr. Dr. Sondhauſs in der gleich anzuführenden Abhandlung beschrieben und abgebildet hat. Er bestand in einer Heberröhre, der eine Arm weit, der andere eng, beide wohl calibrirt und senkrecht in das Bad getaucht, dessen Oberfläche stets höher lag, als die Flüssigkeit in der engeren Röhre. Zwischen den Schenkeln stand ein Thermometer, auf beiden Seiten andere. Seltsamerweise war die zu Versuchen mit Haarröhrchen so bequeme Heberröhre noch niemals zu Messungen gebraucht worden, nicht einmal bei dem Quecksilber, dessen Oberfläche in der engen Röhre nur mit Mühe gefunden werden konnte; obgleich, wenn man die Correction scheute, der eine Arm so weit genommen werden konnte, daſs sie zu vernachlässigen war.

Mit diesem Apparate beobachteten wir, Hr. Sondhauſs und ich, die Synaphie von Wasser und einigen Arten Weingeist von 0° bis beinahe zu ihren Siedpunkten. Und diese Versuche, nebst einigen, die er am Schwefel angestellt hat, sind von Hrn. Sondhauſs im Februar 1841 in seiner Inaugural-Abhandlung unter dem Titel:

De vi quam calor habet in fluidorum capillaritatem,

reducirt und beschrieben worden.

Im Verlaufe der Beobachtungen wurde der Apparat vervollkommnet, und ihm zuletzt die Gestalt gegeben, die ich im Folgenden genauer beschreiben werde. Mit diesem neuen Apparate habe ich unsere früheren Versuche an Wasser und Weingeist wiederholt, und auf Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure ausgedehnt, und alle diese von mir selbst, oder unter meiner Leitung angestellten Beobachtungen unter der Ueberschrift:

Ueber die Capillarität der flüssigen Körper bei verschiedenen Temperaturen; von Frankenheim und Sondhaufs, in Erdm. und March. Journ., 1841, Bd. 23, S. 401 bis 435,

bekannt gemacht. Einige Abweichungen zwischen den Resultaten dieser und der einige Wochen älteren Abhandlung rühren theils von den neuen, mit dem besseren Apparate angestellten Beobachtungen, theils von der etwas abweichenden Reduction her.

Diese Versuche betrafen jedoch, aufser der reducirten Höhe in der Haarröhre, blofs noch das specifische Gewicht bei der Temperatur der Luft. Eine interessante Function der Synaphie setzt jedoch auch die Kenntnifs des specifischen Gewichts bei jeder Temperatur voraus, und diese war bei mehreren der untersuchten Flüssigkeiten noch nicht erlangt. Sie mufste also noch gesucht werden.

Auch wünschte ich einige Untersuchungen an isomeren Körpern anzustellen, um den Einflufs kennen zu lernen, den die Verschiedenheit der Mischungsgewichte bei gleicher elementarer Zusammensetzung auf die Synaphie haben mochte. Von solchen Körpern standen mir nur gereinigtes Citronöl, Terpentinöl, Rosmarinöl und Steinöl zu Gebote. Zu diesen fügte ich noch aus anderen Gründen Ameisensäure, Essigsäure und Chlorzink. Bei diesen Beobachtungen wurde ich von Hrn. Hildebrand unterstützt, der einen Theil derselben im März 1844 unter dem Titel:

De cohaesionis et ponderis specifici commutationibus, quae in nonnullis fluidis vi caloris efficiuntur,

zugleich mit dem von uns angewendeten Apparat beschrieben und den letztern abgebildet hat. Diese Arbeit ist zwar von mir an mehrere Freunde in Berlin u. a. O. vertheilt, aber sonst nicht weiter bekannt geworden, als es bei solchen Dissertationen der Fall zu seyn pflegt.

Viele andere Beobachtungen, theils über die Synaphie und das specifische Gewicht, theils über die Veränderungen in dem *negativen* Capillarstande des Quecksilbers sind zwar fast zur selben Zeit angestellt, aber noch gar nicht bekannt gemacht worden. Ich habe damit so lange gezögert, weil einige Versuche einer Wiederholung bedurften, und andere neu anzustellen waren, ehe man hoffen durfte den Zweck aller Beobachtungen, nämlich die Erkenntnifs des Gesetzes der Erscheinungen zu erlangen. Ich mufs dieses jetzt Andern überlassen.

Aufser diesen von mir oder unter meinen Augen angestellten Untersuchungen ist bis auf die neueste Zeit keine Arbeit über die Synaphie und Prosaphie bekannt geworden, welche über die unsrigen hinausginge.

Buys-Ballot's, *De Synaphia et Prosaphia*, Utrecht 1844, habe ich mir zu meinem Bedauern nicht verschaffen können. Erst nach Vollendung dieser Abhandlung erhielt ich durch die Güte des Herausgebers der Annalen einen Abzug des Aufsatzes (Poggend. Annalen, Bd. 71, S. 177): Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Synaphie, der einen Auszug aus seiner Dissertation und Beobachtungen über die Synaphie des Wassers und der Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und Natron enthält. Er hat sich dazu der Adhäsionsplatten bedient, die vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur denselben Grad von Sicherheit haben wie die Röhren; geben sie in der Regel etwas zu kleine Werthe, so geben diese, wenn sie elliptisch sind, einen im Verhältnisse zum Querschnitte zu grofsen. Aber für höhere Temperaturen halte ich sie nicht geeignet, und die ohnediefs nur mit Mühe und durch stetes Rühren auf

kurze Zeit genügend constant zu erhaltende Temperatur macht es, wie ich glaube, unmöglich, die Ruhe zu erlangen, welche die Adhäsionsplatte verlangt. Ich hatte mich anfangs ebenfalls der Adhäsionsplatten zu meinen Versuchen bedient, und zwar genau mit demselben Handgriff, der drei Stellschräubchen, die Buys-Ballot beschreibt, aber das Verfahren wieder aufgegeben.

Buys-Ballot hat, als er seine Dissertation 1844 schrieb, meine und Sondhaufs's Arbeit in Erdm. Journ., 1841, nicht gekannt, was bei einem Ausländer leicht zu erklären ist, und daher meinen nur beiläufigen Beobachtungen in der Cohäsionslehre eine Aufmerksamkeit zugewendet, die ich dankbar anerkenne, aber doch lieber in Beziehung auf die genauere Untersuchung in Erdm. Journal gesehen hätte. Auf einige seiner theoretischen Bemerkungen werde ich noch zurückkommen.

Artur (*Traité elémentaire de la capillarité*, 286, *pp*. 8. 1842) bestreitet die Theorie von Laplace und Poisson, und giebt an ihrer Stelle eine andere, welche mir, wie ich gestehen mufs, unverständlich war. Seine Versuche, so weit sie sich auf unsere Aufgabe beziehen, sind sehr roh. Er stellte seine Röhren in die erhitzte Flüssigkeit, und fand zwar, wie ich selbst i. J. 1834, eine beträchtliche Abnahme in der Höhe der Säule, konnte aber natürlich ihre Gröfse nicht genau bestimmen. Seine Correctionsweise ist ganz willkürlich, indem er dabei den Radius der Röhren um eine gewisse Gröfse vermindert, welche einer, nach seiner Meinung, fest mit der inneren Wand verbundenen Flüssigkeitsschicht entspricht. Seine ganz unkritische Arbeit würde auch, wenn sie nicht viel jünger als die unsrigen wäre, keine Berücksichtigung verdienen.

Die neueste der hierher gehörigen Arbeiten ist C. Brunner's Untersuchung über die Cohäsion der Flüssigkeiten, Poggend. Annal., 1847, Bd. 70, S. 481. Sie enthält eine Reihe von Beobachtungen an Wasser, Aether und Olivenöl, die in dem Laboratorium von Magnus angestellt sind. Sein Apparat war von dem meinigen verschieden. Eine

enge Röhre tauchte in die Flüssigkeit eines weiten, von einem Oelbade umgebenen Gefäfses. In diesem wurde die Höhe der Flüssigkeit durch einen Metallstift, in der Röhre durch unmittelbares Ablesen, beides vermittelst eines genauen perpendiculären Maafsstabes mit Mikroskop bestimmt. Er *bedauert*, die Abhandlung von Sondhaufs von 1841 erst nach der Vollendung seiner Arbeit kennen gelernt zu haben. Die Abhandlung von Hildebrand, die der seinigen ebenfalls über zwei Jahre voranging, ist ihm ganz unbekannt geblieben. Es ist natürlich, dafs Gelegenheitsschriften dieser Art nicht bekannt werden; aber ich glaubte doch durch die Abhandlung in Erdmann's Journal von 1841, die nicht nur den wesentlichen Inhalt der Sondhaufs-schen Dissertation, sondern auch eine sehr bedeutende Anzahl neuer Beobachtungen enthält, für die Verbreitung unserer Arbeit, wenigstens in Deutschland, hinlänglich gesorgt zu haben. Ich theile sein Bedauern, weil er dann wahrscheinlich, statt schon früher gefundene Resultate zu bestätigen, seine Aufmerksamkeit auf neue, noch nicht untersuchte Körper gerichtet hätte. Auch würde er dann wohl seinen Apparat anders eingerichtet haben. Denn da sein Bad nicht durchsichtig war, so konnte die Haarröhre nie ganz eingetaucht werden, und daher auch nicht die Temperatur des Bades und der Flüssigkeit im Gefäfse haben. Die Beobachtungen folgen bei ihm viel zu rasch auf einander, so dafs die verschiedenen Theile des Apparats, das Bad, die Röhren, das Thermometer unmöglich eine gleichförmige Temperatur angenommen haben konnten. Indessen ist dieses ein Fehler, der bei Untersuchungen dieser Art fast allgemein begangen wird, und den auch ich selbst erst in den späteren Beobachtungsreihen vermieden habe.

Ich habe für die folgenden Abschnitte sowohl die von Hildebrand in seiner Abhandlung benutzten Beobachtungen, als auch die später angestellten auf die mir jetzt am zweckmäfsigsten erscheinende Weise neu reducirt, und werde, um diesen Theil der Physik vollständiger geben zu können auch die schon in Erdm. Journal mitgetheilten Beobach-

tungen, auf gleiche Weise reducirt, im Auszuge aufnehmen. Für einige Einzelnheiten der Beobachtung und einiges Theoretische verweise ich jedoch auf *meine Cohäsionslehre*, S. 46 bis 135, im Auszuge, aber mit einigen Versuchen vermehrt, Poggend. Annal., 1836, Bd. 37, S. 409 bis 420, und die oben erwähnte Abhandlung in Erdm. Journal, 1841.

Der Apparat.

Die ersten, von Sondhaufs beschriebenen Versuche ausgenommen, bedienten wir uns stets des folgenden Apparats. Der erste Theil desselben bestand aus einer Heberröhre mit Armen von ungleicher Weite, welche den zu untersuchenden Stoff enthielt, und in dem Deckel einer gläsernen Wanne befestigt war. Die Wanne war mit einer durchsichtigen, als Bad dienenden Flüssigkeit gefüllt.

A ist die aus einem Stück geblasene Wanne zum Bade, etwa 130 bis 170 Mm. hoch, 130 Mm. breit und 50 Mm. tief. Die langen Wände haben möglichst ebene Flächen. Der Boden und die schmalen Wände sind abgerundet. Wem der von englischen Physikern gebrauchte Kitt zu Gebote steht, würde vielleicht besser thun, die breiten Wände aus Spiegelglas zu nehmen; indessen habe ich mich überzeugt, dafs die Unebenheiten der Wanne keinen merklichen Einflufs auf die Beobachtungen hatten. Siehe Fig. 5, Taf. I.

B ein Sandbad, in dem die Wanne stand, und das von den Säulen *C* und *D* getragen wurde.

An der Säule *D* war der starke Draht *E* mit der Weingeistlampe *F*, die auf und ab gerückt und um *E* gedreht, daher schnell entfernt werden konnte. Bei starker Erhitzung wurde die Lampe *F* durch eine andere, mit drei Argand'schen Flammen auf einem gemeinsamen Weingeistbehälter ersetzt. Jede der Flammen konnte verstärkt und geschwächt, und dadurch die Hitze des Apparats sehr leicht regulirt und beliebig lange auf einer fast constanten Temperatur erhalten werden. Aber diese Einrichtung hat den Nachtheil, dafs sich die Lampe selbst leicht erhitzt und nur mit Mühe kalt erhalten werden kann. Ein kleiner Ofen mit einer Vor-

richtung zu reguliren wäre besser; aber diesen konnte ich bei der Einrichtung meines Arbeitszimmers nicht anwenden.

Auf der Wanne lag ein hölzerner, an den Drähten *HH*, von den Säulen *II* getragener Deckel. Er hatte mehrere Löcher, in denen mittelst Korkpfropfen die in das Bad zu tauchenden Röhren und Thermometer befestigt wurden. Dafs diese Deckel sich durch die Hitze etwas warfen, die Röhren daher um ein Paar Linien höher oder niedriger standen, war für die Beobachtungen, welche sich blofs auf die Unterschiede unter den Höhen bezogen, ohne Nachtheil.

Die vier Säulen *CDII* lassen sich in einer Fuge *K* des Brettes *L* hin- und herschieben, und leicht festschrauben.

Es waren mindestens zwei Thermometer, *b*, *b*, das eine in der Nähe der schmalen Wand, das andere in der Mitte in passender Höhe angebracht. Die Flüssigkeit wurde vermittelst eines breiten, an dem Stiele *G* befestigten Blechstücks oft durchrührt, und die Beobachtungen immer nur angestellt, wenn die Temperatur nahe constant war. Dieses ist von der gröfsten Wichtigkeit, denn die von der mangelhaften Beobachtung der Temperatur herrührenden Fehler sind gröfser als alle anderen zusammengenommen, und selbst die trefflichen Beobachtungen von Pierre über den Einflufs der Temperatur auf das Volumen lassen in dieser Beziehung einiges zu wünschen übrig. Bei der geringen Weite der Heberröhren läfst sich jedoch die Temperatur leichter in Uebereinstimmung mit der des Bodens bringen, als wenn statt der Röhre ein Gefäfs von einigen Zollen Weite angewendet worden wäre.

Die Flüssigkeit des Bades bestand, je nach dem Grade der Wärme oder Kälte, den man zu haben wünschte, aus Wasser oder Salzlösungen verschiedener Art. Für höhere Temperaturen nahm ich Chlorzink oder salpetersaures Ammoniak. Die Wahl war sehr beschränkt, weil die meisten Flüssigkeiten, die man als Bad anwenden kann, theils undurchsichtig sind, theils leicht erstarren oder sieden.

Der zweite Theil des Apparats war ein sogenanntes Kathetometer, aber viel kleiner als die gewöhnlichen. An

dem mit Stellschrauben versehenen Gestelle *M* läfst sich der Maafsstab *P* auf- und abrücken. An der Fassung der oberen Schraube hängt ein Loth, das in ein Zeichen der unteren einspielt, so dafs die perpendiculäre Lage des Maafsstabes auch dann gesichert blieb, wenn die Säule des Gestelles etwas geneigt war.

Q ein Nonius, der noch eine Schätzung von 0,01 Mm. zuliefs, war mit dem Fernrohr *N* verbunden und durch Schrauben einer sehr feinen Bewegung fähig. Das Fernrohr stand von den zu beobachtenden Röhren etwa 200 Mm. ab, und lag in Spitzen, damit es auch in einer horizontalen Ebene um einige Grade rechts und links gedreht werden konnte.

Die Kalibrirung der Röhren.

Die Röhren, in welche die zu untersuchende Flüssigkeit kam, hatten, so weit man es unter der Lupe sehen konnte, einen kreisförmigen Querschnitt. Bei den weiteren Röhren war die auf diese Weise nicht zu erkennende Abweichung ohne Einflufs auf die Resultate. Bei den engen Röhren dagegen ist sie es allerdings nicht.

Der Durchmesser der weiteren Röhren wurde bestimmt, indem die Röhren unten zugeschmolzen, und abgewogene Mengen Quecksilber, etwa 20 Grm., nach und nach eingetragen wurden. Der Raum, den dieses Gewicht einnahm, und die Entfernung der Quecksilberhöhen von einem Feilstriche auf der Röhre wurde mit dem Kathetometer gemessen. Die Abweichungen, die sich dabei vor der Cylinderform ergaben, konnten nach Umständen vernachlässigt oder berücksichtigt werden.

Mühsamer war die Kalibrirung der engen Röhren, von denen keine so weit cylindrisch war, dafs man die Abweichung vernachlässigen durfte und viele gar nicht benutzt werden konnten. Ich nahm dazu stets ganz neue, 3 bis 4 Fufs lange Stücke, durch welche ich eine kurze Quecksilbersäule führte und ihre Länge maafs. Dann füllte ich fast die ganze Röhre mit Quecksilber, und bestimmte die Länge

der Säule und dann ihr Gewicht. Aus diesen beiden Operationen konnte die relative Weite der einzelnen Theile der Röhre und der mittlere absolute Querschnitt berechnet werden. Um aber daraus den Querschnitt und Radius eines jeden Theils der Röhre kennen zu lernen, war es nöthig eine Art Integration vorzunehmen, nämlich $\int r^2 dl = R^2 L$, wenn r und l Radius und Länge der einzelnen Theile der Röhre, R und L dieselben Werthe für das längere, mit dem abgewogenen Quecksilber gefüllte Stück war. Dieses geschah am besten graphisch. Dann wird die lange Röhre in Stücken von passender Gröfse zerschnitten, und für eine jede dieser kurzen Röhren eine kleine Hülfstabelle entworfen. Ich will nicht behaupten, dafs unsere Beobachtungen in allen Punkten so genau waren, dafs diese Correctionen der Weite kurzer und fast cylindrischer Röhren immer nothwendig gewesen wären, indessen sind diese bei den gelungeneren Versuchen sogar bei ausgesuchten Röhren selten zu vernachlässigen.

Die weiten Röhren hatten ungefähr 6 Mm., die engen 0,3 Mm. Radius, doch war es zuweilen zweckmäfsig, ziemlich abweichende Dimensionen zu wählen.

Die weiten Röhren konnten in der Regel gereinigt und zu mehreren Versuchen verwendet werden; bei den engen ist dieses selten der Fall. Man mufste beinahe zu jedem neuen Versuche, insbesondere mit einer neuen Flüssigkeit, die enge Röhre abbrechen und eine neue anschmelzen. Dieses wiederholte Anschmelzen und Abbrechen könnte erspart werden, wenn man die enge Röhre genau in die Axe der weiteren hielt. In dem dadurch entstehenden ringförmigen Raume steigt die Flüssigkeit so hoch wie in einer Röhre auf, deren Radius die Differenz des *äufseren* Radius der engeren und des inneren der weiteren Röhre ist. Aber wenn diese Röhre nicht viel weiter als die von mir angewendete, also etwa 6 bis 7 Mm. Radius ist, so ist der Meniscus weit schwerer zu beobachten als in kreisförmigen Röhren, die Stellung in der Axe mufs ganz genau seyn, Abweichungen von der Kreisform werden stärker. Und

will man dieses vermeiden, indem man die äufsere Röhre weiter nimmt, so wird dadurch eine gröfsere Menge Flüssigkeit nothwendig, und die gröfste Schwierigkeit bei diesen Beobachtungen, die Gleichförmigkeit der Temperatur zu erhalten, noch verstärkt.

Die Thermometer waren sämmtlich auf eine der Bessel'schen ähnliche Weise kalibrirt, und überdiefs der Frier- und Siedpunkt, deren Lage sich, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt waren, etwas verändert hatte, oftmals bestimmt. Natürlich bedurfte jedes Thermometer einer Hülfstabelle.

Die Beobachtungsweise.

Ein System von festen Körpern ist bekanntlich oft in Ruhe, auch wenn das von der Schwere und anderen bewegenden Kräften abhängige statische Gleichgewicht nicht stattfindet. Die Ursache liegt in der Reibung. Man mufs um ein von der Reibung unabhängiges Gleichgewicht zu erlangen, die Körper etwas bewegen, sie um die Lage des Gleichgewichts oscilliren lassen, und erlangt dieses alsdann um so genauer, jemehr man die Wirkungen der Reibung beseitigt hat. Bei dem Aufsteigen der Flüssigkeit in Röhren oder bei der Bildung von Tropfen finden ganz ähnliche Erscheinungen statt. Sie kann zu hoch und zu niedrig stehen, und um die Lage zu erlangen, bei welcher die Schwere mit der Synaphie im Gleichgewicht ist, mufs man die Flüssigkeit über den Körper hinführen, und dieser darf dieser Bewegung kein beträchtliches Hindernifs entgegensetzen. Dieses ist nun der Fall, wenn er leicht benetzbar oder benetzt ist. Ueber ganz neue Röhren zieht sich das Wasser mit derselben Leichtigkeit, wie Weingeist oder Oel, aber an der Luft, besonders wenn sie mit öligen Dünsten gefüllt ist, überziehen sich alle Körper, Wasser, Glas und Platin, mit einer Schicht eines fremden Körpers, die zwar sehr dünn und unsichtbar, aber dennoch durch eine Menge von Erscheinungen kenntlich ist, die theils in das Gebiet

der Cohäsion, theils in das des Chemismus und der Elektricität gehören. Den nachtheiligen Einflufs dieser Schicht auf die Benetzung mufs man durch Neigen oder Einsenken der Röhren, wodurch die Flüssigkeit vorübergehend zu steigen gezwungen ist, möglichst zu beseitigen suchen.

Eine zweite Ursache, welche eine häufige Bewegung der Flüssigkeit in den Röhren nothwendig macht, sind die Veränderungen, die sie an der Luft erleidet. Sie zieht bald Wasser aus der Luft an, bald dampft sie Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile aus. Nicht selten zersetzt sich sogar die Flüssigkeit durch eine ebenfalls zur Cohäsion gehörige Erscheinung, durch die Diffusion, indem sich der leichter benetzende Bestandtheil der inneren Wand der Röhre leichter entlang zieht, wie der andere. Indessen lassen sich die Folgen dieser Processe durch ein vorsichtiges Verfahren unschädlich machen. Auch ist die dünne Schicht einer abweichend zusammengesetzten Flüssigkeit, welche sich auf der Oberfläche der flüssigen Säulen bilden kann, ohne Nachtheil, so lange ihre Dicke ganz unbedeutend ist, indem, nach Poisson (*Theorie de l'action capillaire, p.* 142), die Summe der Gewichte beider Flüssigkeiten in der Röhre von dem Gewichte der unteren, wenn diese allein in der Röhre ist, nicht verschieden ist.

Man kann, wenn die Röhren ganz unbeweglich seyn sollten, die Flüssigkeit auch durch Hineinstellen eines Glasstäbchens in Bewegung setzen. Da man jedoch stets die Höhe der Flüssigkeit in beiden Schenkeln rasch nach einander beobachtet, so schadet es nicht, wenn auch die Röhre nicht ganz in die frühere Lage zurückgebracht wird, auch nicht einmal wenn ihre Stellung ein wenig von der Verticalen abweichen sollte, indem der Unterschied in der Höhe nicht von der Menge der Flüssigkeit, sondern ganz wie bei communicirenden Röhren nur von dem verticalen Unterschiede adhängt, und dieser auch nur gemessen wird. Nur bei einer weit gröfseren Abweichung, als in den Versuchen vorkommen könnte, würde die Gestalt des Meniscus durch die Neigung beträchtlich verändert werden. Ei-

nige nothwendige Handgriffe habe ich schon (Erdm. Journ., Bd. 23, S. 410) beschrieben.

Die Reduction der Beobachtungen.

Eine die Röhre benetzende Flüssigkeit endigt sich, wie bekannt, in einer concaven Fläche, die in engen Röhren, wie die, welche zu unseren Versuchen dienten, beinahe eine Halbkugelfläche ist, in einer weiten Röhre zwar ebenfalls die Wände berührt, aber flacher ist wie die Kugel. Die Höhe des Meniscus in der engen Röhre ist daher $=r$, wenn r der Radius ist, zu setzen, und s ein Volum $=\frac{2}{3}\pi r^2$. Wenn h die Höhe der Flüssigkeit in der Axe ist, so ist die *reducirte* Höhe $=h+\frac{1}{3}r$.

Die Gestalt des Meniscus in der weiten Röhre ist dagegen zugleich von dem Radius R und der Synaphie abhängig, und diese könnte sogar aus der Höhe des Meniscus berechnet werden, wenn nicht sehr kleine Unterschiede in ihr schon einen sehr merklichen in der Synaphie voraussetzten. Laplace und Poisson haben die Höhe des Meniscus für die zwei Fälle berechnet, wo der Radius sehr klein gegen die Constante der Synaphie ist, und da wo er umgekehrt sehr grofs dagegen ist. Die Poisson'sche Gleichung läfst sich in dem zweiten Falle zum Behufe der Rechnung am bequemsten in die folgende Form bringen [1]):

$$m = 0{,}414\sqrt{S} + R$$
$$H' = \sqrt{S} + 0{,}305 . S : R$$
$$2 \log H = 1{,}086 + \tfrac{1}{2}\log S + \log m - \frac{m}{\sqrt{S}}\, 1{,}228,$$

wenn $S=a^2$ von Poisson die unten oft vorkommende Constante ist, R der Radius, H' und H die Höhen der Flüssigkeit an der Wand und in der Axe der Röhre, so dafs die Höhe des Meniscus $K=H'-H$ ist. Nach dieser Formel habe ich eine Tabelle über die Gröfse des Meniscus für den ganzen Umfang der angewendeten Röhren und Flüssigkeiten berechnet; aber für Röhren von 3 bis 7 Mm. Ra-

1) Sie steht schon in Erdmann's Journal, Bd. 23, S. 417, aber durch Schreib- und Druckfehler so entstellt, dafs ich sie hier wiederholen mufs.

dius, die ich gewöhnlich angewendet habe, stimmt die Beobachtung mit dieser Rechnung nicht überein. Ein Versuch, den ich machte, um die annähernden Werthe für den Meniscus unter den Umständen; meiner Beobachtungen aus den ursprünglichen Gleichungen zu berechnen, führte auf so weitläufige Rechnungen, dafs ich ihn aufgeben mufste. Ich habe es daher vorgezogen, den Meniscus unmittelbar zu beobachten, und sein Volumen unter der jedenfalls von der Wirklichkeit wenig abweichenden Voraussetzung zu berechnen, dafs er die Gestalt eines die Wände der Röhren berührenden Halb-Sphäroïds sey.

Das Volumen dieses Halb-Sphäroïds, dessen Höhe $=K$ $=H'-H$ ist, ist also $=\frac{2}{3}KR^2$.

Die reducirte Höhe der Flüssigkeit in der weiten Röhre also:

$$=H+\tfrac{1}{3}K=H'-\tfrac{2}{3}K.$$

Wenn also H, H' und h unmittelbar beobachtet sind, und man nennt S die reducirte Höhe der Flüssigkeit in einer cylindrischen Höhe von 1 Mm. Radius, so ist:

$$S=\frac{Rr}{R-r}[h-H+\tfrac{1}{3}r-\tfrac{1}{3}K].$$

Dieser Werth S wurde nun für jede einzelne Beobachtung berechnet. Ich werde ihn in der Folge als Maafs der Synaphie annehmen.

Hierbei ist vorausgesetzt, dafs der Querschnitt der Röhre vollkommen kreisförmig sey. Wenn er es nicht ist, so wird die Flüssigkeit in ihr höher stehen als bei einer kreisförmigen Röhre von gleichem Querschnitt, und man wird für die Synaphie einen zu hohen Werth erlangen. Nun läfst sich zwar bei Haarröhrchen die Gröfse des Querschnitts mit hoher Genauigkeit bestimmen; aber in seiner Gestalt können Abweichungen zurückbleiben, welche auf das Resultat von bemerklichem Einflufs sind. Haarröhrchen einfach in ein Gefäfs getaucht, oder als Arm eines Heberrohrs sind daher zur Bestimmung des *absoluten* Werthes der Synaphie nicht geeignet. Man müfste dazu entweder zwei parallele Platten wählen, die in den Händen eines guten Beob-

Digitized by Google

achters eine hinlängliche Genauigkeit geben würden, oder wie Gaufs (*Princip. generalia theoriae figurae fluidorum*, 1830, *p.* 52) vorschlägt, die Höhe der Luftblasen messen, die sich zwischen einem schwach concaven Glase und der Oberfläche einer Flüssigkeit bilden.

Aber für meinen Zweck ist dieser Mangel der Haarröhren ganz ohne Einflufs. Ich wollte nicht den absoluten Werth der Synaphie, sondern nur seinen *relativen* in verschiedenen Temperaturen kennen lernen, und dieser bleibt unverändert, auch wenn der Querschnitt der Röhre, der für eine ganze Reihe von Beobachtungen fast identisch ist, ein wenig vom Kreise abweicht. Auch ein geringer Fehler in der Correction des Meniscus ist, wie die Formel zeigt, ohne Bedeutung für die Verhältnisse der Synaphie, wenn er auch für die absoluten Werthe derselben nicht vernachlässigt werden darf.

Die Interpolation.

Die Thermometer wurden abgelesen, wenn die Temperatur am gleichförmigsten zu seyn schien; dafs es ganze Grade oder gar eine durch fünf oder zehn theilbare Anzahl von Graden seyn sollten, darauf wurde natürlich nicht der geringste Werth gelegt. Es wurden unmittelbar Zehntelgrade bestimmt, und durch die niemals überflüssigen Correctionen wegen der Theilung und der Form der Röhren kamen stets Hundertelgrade in die Rechnung. Die Intervalle der einzelnen Beobachtungen, obgleich nicht sehr verschieden, waren daher immer noch ziemlich ungleichförmig vertheilt. Dazu kam noch, dafs die Beobachtungen fast ohne Ausnahme aus zwei Reihen der auf- und der absteigenden Temperatur bestanden, und gewöhnlich auch zwei oder mehrere von einander unabhängige Reihen beobachtet waren. Es war daher, wenn man eine Tabelle berechnen wollte, nothwendig, die Beobachtungen zu interpoliren.

Dieses kann graphisch oder durch die Rechnung geschehen. Wenn die Gestalt der Formel schon bekannt ist, wenn man z. B. wüfste, dafs:

S

$$S = A + Bt + Ct^2$$

wäre, und man blofs A, B, C zu bestimmen hätte, so müfste man diese Gröfse nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. Aber dieses ist in der Physik sehr selten der Fall, und eine solche Gleichung mit aufsteigenden Potenzen ist immer nur als der Ausdruck einer irrationalen Gröfse anzusehen, deren wahre Gestalt noch unbekannt ist. Zwischen gewissen Gränzen weicht diese Formel so wenig von den Beobachtungen ab, dafs man sich ihrer bei der Berechnung der Zwischenwerthe bedienen kann. Für andere Gränzen erlangen die Constanten einen anderen Werth, und man darf sich der Formel niemals für Werthe von t bedienen, die beträchtlich entfernt von den Gränzen der Beobachtungen sind, aus denen sie abgeleitet ist. Diese Bemerkungen wären ganz unnöthig, wenn nicht noch jetzt sonst umsichtige Physiker den unverzeihlichen Fehler begingen eine Interpolationsformel für den Ausdruck eines Naturgesetzes zu halten, und selbst Maxima und Minima für ganz fremdartige Bedingungen herauszurechnen.

Ich bin, wo ich die Formeln berechnet habe, niemals über die zweite Potenz von t (der Temperatur) hinausgegangen. Die Berechnung einer beträchtlichen Anzahl nicht periodischer Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate wird, wo die Anzahl der Glieder gröfser ist als zwei, so mühsam, dafs man sie nur bei sehr genauen Versuchen und bei der Aussicht, dadurch das wahre Naturgesetz zu finden, vornehmen mag. Wo *eine* Formel für den ganzen Umfang der Beobachtungen nicht ausreicht, ist es besser ihrer zwei zu berechnen.

Uebrigens gewährt die graphische Methode fast dieselbe Sicherheit für die Richtigkeit der Zwischenwerthe. Man trägt alle Beobachtungen in ein Netz von passendem Umfange ein, und zieht eine solche Linie hindurch, welche sich dem Augenscheine nach möglichst wenig von den einzelnen Beobachtungen entfernt. In einigen Fällen, wo die Anzahl der Beobachtungen sehr grofs war, habe ich beide Methoden so combinirt, dafs ich die Werthe von 5 zu 5

Graden graphisch bestimmte, und diese Werthe dann durch eine strenge Rechnung mittelst einer Formel verband.

Die Anordnung der Tabellen.

Die Tabellen enthalten die Werthe, welche verschiedene, von der Cohäsion der Flüssigkeit abhängige Gröfsen bei verschiedenen Temperaturen (t) annehmen.

P ist das specifische Gewicht, das heifst, das Gewicht eines Cubikcentimeters entweder nach den Beobachtungen Anderer, besonders nach Pierre, wenn diese vorhanden waren, oder nach Beobachtungen, die wir selbst angestellt haben, und die ich in der Folge genau beschreiben werde.

S ist die schon oft angeführte Constante der Synaphie, nämlich die reducirte Höhe der Flüssigkeit in einer Harröhre von 1 Mm. Radius. Für jede andere Röhre von dem Radius r würde die reducirte Höhe $= S : r$ seyn.

$C = \sqrt{2S}$ ist dem a von Poisson proportional. Es ist die reducirte Dicke der Schicht Flüssigkeit, welche im Momente des Abreifsens zwischen der Adhäsionsplatte und dem Spiegel der Flüssigkeit ist; die wirkliche Dicke der Schicht ist, sobald die Platte nicht sehr klein ist, fast constant, und kommt, je gröfser diese ist, um so genauer mit C überein.

$M = \frac{P}{m}\sqrt{2S}$ ist das was ich (Cohäsionslehre, S. 70) die *Gewichtssynaphie* oder den *Modulus* der Synaphie genannt habe. Es ist das reducirte Gewicht, welches eine Adhäsionsplatte tragen kann, den Druck der Atmosphäre als Einheit genommen; $m = 10315$ Mgrm. ist der Druck der Atmosphäre von 760 Mm. auf 1 Quadratmillimeter, $m : P$, also die Höhe einer Flüssigkeitssäule, deren Druck gleich einer Atmosphäre ist.

Jede Tabelle besteht aus zwei Theilen. In dem ersten sind die Werthe von P, S, C und M bei $0° = 1$ gesetzt, also nur *relativ*. Sie gehen stets von 10° zu 10°. In dem zweiten sind die wirklichen Werthe jener Gröfsen selbst von 25° zu 25° gegeben, und zwar S und C in Millime-

Digitized by Google

tern, und M in Millionteln Atmosphären. Diese Werthe können, aus den oben angegebenen Gründen, nur auf Annäherung Anspruch machen.

I. Wasser.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	S.	C.	M.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	1,0000	0,9820	0,9910	0,9909
20	0,9984	638	817	802
30	959	453	723	683
40	925	268	627	555
50	883	080	529	418
60	832	0,8891	429	271
70	776	699	327	118
80	715	505	222	0,8959
90	650	310	116	797
100	582	113	007	631

2) Absolute Werthe.

0	0,9999	15,366	5,544	537,5
25	972	14,668	5,413	523,8
50	882	13,952	5,282	506,2
75	745	13,218	5,141	485,9
100	581	12,466	4,993	463,9

Das specifische Gewicht ist aus den Beobachtungen von Pierre berechnet, nach welchen ich später eine vollständige Tabelle geben werde.

Die Werthe von S sind nach der Formel

$$S = 1 - 0{,}001794\,t - 0{,}00000093\,t^2$$

berechnet. Nicht sehr abweichend ist die einfachere:

$$S = 1 - 0{,}001875\,t.$$

Die Constanten habe ich aus Sondhaufs und meinen bei dem Wasser sehr zahlreichen und gut stimmenden Beobachtungen zwischen —205° und 93°,4 C. nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. C und M sind dann einzeln aus den entsprechenden Werthen von S und P gefunden.

Die Veränderung von S sowohl als von C und M ist

Digitized by Google

weit stärker als im specifischen Gewicht, und zwar stets beschleunigt. Eine Curve für S, wo t den Abscissen entspricht, würde daher die Höhlung stets der Abscissenlinie zukehren.

Schon die Tabelle zeigt, dafs die Synaphie, deren Gang fast geradlinig ist, ganz andere Gesetze befolgt, als das specifische Gewicht, dessen Veränderungen mit der Höhe der Temperatur sehr rasch zunehmen, und das sogar den in dem ganzen Gebiete der Wärmelehre bis jetzt einsam dastehenden Falle eines Maximums bei etwa 4° C. zeigt. Es war daher zu erwarten, dafs die Synaphie kein solches Maximum zeigte, und dieses ergab sich schon aus den im Anfange 1841 von Hrn. Sondhaufs bekannt gemachten Beobachtungen, und noch vollständiger aus einer kleinen unmittelbar aus den Beobachtungen abgeleiteten, noch unter den Frierpunkt hinabgehenden Tabelle, die ich bald nachher in Erdmann's Journal, a. a. O., S. 422, mitgetheilt habe, und von der die folgende ein Auszug ist:

t^0 C.	S.	t^0 C.	S.	t^0 C.	S.
−2,5	1,0114	+1,0	0,9984	5,0	0,9940
2,0	079	2,0	972	6,0	929
1,0	032	3,0	961	7,0	917
0,0	000	4,0	950	8,0	906

Auch Hr. Brunner hat das Wasser, aber nur von 0° bis 82° beobachtet, und seine Angaben stimmen, so weit sie reichen, mit den unsrigen überein.

II. Terpenthinöl.

Dieses und die folgenden Oele waren von Hrn. Duflos durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium gereinigt und wasserfrei; doch ist es, nach der Höhe des specifischen Gewichts zu schliefsen, wahrscheinlich, dafs sie mit der Zeit etwas Wasser aufgenommen haben. Alle diese Oele hatten die Eigenschaft, dafs sich aus ihnen, wenn man sie erhitzte, ein permanentes Gas entwickelte, und ein Auskochen in der Thermometerröhre, in der sie zur Bestimmung der Ausdehnung des Volumens gebracht waren, unmöglich

machte. Ihr Kochen war in der That nur eine Zersetzung in isomere Körper. Meine Absicht, vollkommen homogene Körper zu beobachten, wurde also nicht erreicht, und war auch mit den mir in Breslau zu Gebote stehenden Hülfsmitteln nicht zu erreichen. Indessen wird doch das Verhalten der folgenden Körper, welche bei einer übereinstimmenden elementaren Zusammensetzung chemisch verschieden waren, einiges Interesse gewähren.

1) Relative Werthe des Terpenthinöls.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9915	0,9777	0,9888	0,9803
20	828	551	777	604
30	741	321	657	407
40	653	088	533	203
50	565	0,8852	409	0,8999
60	476	612	280	794
70	386	369	148	586
80	296	122	012	378
90	205	0,7872	0,8872	167
100	114	618	728	0,7955
110	023	361	580	743
120	0,8931	101	427	526
130	840	0,6837	269	309
140	748	570	106	091

2) Absolute Werthe.

0	0,8902	6,705	3,662	316,1
25	711	327	557	300,5
50	515	5,935	445	284,5
75	315	629	325	268,1
100	113	108	196	251,4
125	0,7910	4,773	057	234,5

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. *S* ist nach der Formel

$$S = 1 - 0{,}0022106\,t - 0{,}00000171\,t^2$$

berechnet. Die Beobachtungen gingen von 17° bis 137°, von denen bereits ein Theil in Hildebrand's Dissertation benutzt ist. Wenig davon verschiedene Werthe giebt

$$S = 1 - 0{,}0024656\,t \text{ und für } 0^0 = 6{,}76$$

die mittlere Veränderung der Synaphie über 100°, die von 100° = 1 gesetzt, ist:

$$S = 1 - 0{,}003350\,t.$$

M ändert sich der Temperatur beinahe proportional.

III. Citronenöl erster Art.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9913	0,9728	0,9864	0,9777
20	825	466	729	559
30	737	214	599	347
40	648	0,8972	472	139
50	558	740	349	0,8936
60	469	518	229	739
70	378	307	114	548
80	288	105	003	361
90	197	0,7914	0,8896	181
100	106	732	793	007
110	015	561	695	0,7839
120	0,8923	400	602	676

2) Absolute Werthe.

0	0,8380	7,10	3,768	306,2
25	197	6,63	642	289,4
50	010	6,21	523	273,6
75	0,7821	5,83	413	258,9
100	631	5,49	313	245,2
125	440	5,27	225	232,1

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. *S* ist nach der Formel

$$S = 1 - 0{,}002771\,t + 0{,}00000503\,t^2$$

berechnet. Die Beobachtungen gingen von 17° bis 125°. Fast eben so gut stimmt

$$S = 1 - 0{,}002405\,t \text{ und für } 0^0\ 7{,}23 \text{ Mm.}$$

Die mittlere Veränderung der Synaphie über 100°, die von 100° = 1 gesetzt, ist:

$$S = 1 - 0{,}003170\,t.$$

IV) Citronenöl zweiter Art.

Das früher untersuchte Citronenöl hatte sich mit der Zeit etwas verändert, sein spec. Gewicht war gestiegen.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9920	0,9759	0,9879	0,9799
20	836	518	756	596
30	751	277	632	392
40	0,9663	0,9036	0,9506	0,9185
50	573	0,8794	378	0,8977
60	481	553	248	768
70	387	312	117	558
80	291	071	0,8984	346
90	193	0,7830	849	135
100	095	589	711	0,7923
110	0,8995	348	571	710
120	894	107	430	498

2) Absolute Werthe.

0	0,8661	6,880	3,709	311,5
25	483	466	596	295,8
50	291	050	479	279,6
75	088	5,635	357	263,3
100	0,7877	221	231	246,8
125	659	4,807	100	230,2

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. *S* ist nach der Formel

$$S = 1,0000 - 0,002411\, t$$

berechnet. Die Beobachtungen lagen zwischen 20° und 110°. Etwas besser stimmt

$$S = 1,0000 - 0,002018\, t - 0,00000339\, t^2 \text{ mit } S = 6,95 \text{ Mm. für } t = 0^\circ.$$

V. Petroleum.

Die Bereitung und die Zusammensetzung war derjenigen des Terpenthinöls ähnlich. Das Steinöl einiger Chemiker, von 0,753 specifischem Gewicht, das bei 85° siedet, ist ein anderer Körper.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9911	0,9747	0,9871	0,9783
20	818	501	747	570
30	726	260	623	359

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
40	0,9632	0,9026	0,9495	0,9146
50	538	0,8797	379	0,8946
60	443	575	260	744
70	348	358	142	546
80	250	148	023	348
90	155	0,7945	0,8913	161
100	059	746	801	0,7973
110	0,8962	0,7554	0,8691	0,7789
120	865	368	584	609
130	768	188	478	434

2) Absolute Werthe.

0	0,8467	6,949	3,728	306,1
25	274	518	611	289,7
50	076	113	496	273,8
75	0,7874	5,735	387	258,6
100	670	383	281	244,0
125	465	057	180	230,2

Die Veränderungen des specifischen Gewichts sind von uns selbst bestimmt. *S* ist nach der Formel:

$$S = 1{,}0000 - 0{,}0025572\,t + 0{,}00000303\,t^2$$

berechnet. Die Beobachtungen lagen zwischen 17° und 128°. Die mittlere Gröfse der Werthe von *S* über 100, der bei 100° = 1 gesetzt, ist:

$$S = 1{,}0000 - 0{,}002644\,t.$$

VI. Alkohol.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9902	0,9799	0,9899	0,9802
20	799	581	788	591
30	696	347	668	374
40	592	095	537	148
50	486	0,8827	395	0,8912
60	380	541	242	669
70	268	239	077	412

2) Absolute Werthe.

0	0,8208	6,05	3,478	276,8
25	001	5,73	386	262,7
50	0,7786	5,34	268	246,7
75	562	4,89	127	229,3

Das specifische Gewicht ist dasselbe, das ich in meiner Abhandlung in Erdm. Journ., a. a. O., S. 423, angewendet habe; die Formel ist nach den Beobachtungen, die von 0° bis 75° gingen,

$$S = 1,0000 - 0,001924\,t - 0,00000845\,t^2$$

berechnet, nach mehren gut stimmenden Beobachtungsreihen, die Hr. Sondhaufs und ich zwischen 0° und 75° angestellt haben. Die Curve wendet also, wie bei dem Wasser, der Abscissenlinie nach den Temperaturen ihre Hohlseite zu.

VII. Weingeist von 0,9274 spec. Gew.

Der verdünnte Weingeist liefs sich nicht so gut beobachten, wie der Alkohol oder andere in chemischem Sinne homogene Flüssigkeiten. Er theilt diese Eigenschaft mit vielen anderen Lösungen, sowohl flüssiger Körper gegen einander, als fester in flüssigen, z. B. der verdünnten Schwefelsäure, der Kalilösung. Indessen konnte man doch bei gehöriger Vorsicht sichere Resultate erlangen.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9913	0,9812	0,9906	0,9820
20	828	625	811	642
30	739	437	714	461
40	647	249	617	277
50	556	062	519	097
60	465	0,8874	420	0,8916
70	369	686	320	732
80	275	498	218	550

2) Absolute Werthe.

0	0,9274	6,41	3,58	322
25	074	6,11	49	307
50	0,8862	5,80	41	293
75	645	5,50	32	278

Das specifische Gewicht nach meiner Abhandlung, Erdm. Journ., a. a. O., S. 424. Die Formel stimmt nach den Beobachtungen von -2^0 bis 70^0

$$S = 1{,}0000 - 0{,}001877\,t$$

ganz gut. Der absolute Werth ist nach Gay-Lussac's Versuchen mit Berücksichtigung der Temperatur interpolirt, obgleich ich die Angaben für etwas zu niedrig halte. Poiseuille's Beobachtungen, die er gelegentlich bei seinen Untersuchungen über den Ausfluſs von Weingeist durch enge Röhren giebt, sind gewiſs unrichtig.

VIII. Weingeist von 0,9667 spec. Gew.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,995	975	0,988	0,983
20	89	50	75	64
30	82	27	63	46
40	75	06	53	29
50	68	0,890	43	14
60	62	80	38	02
70	54	72	33	0,891
80	46	62	28	79

2) Absolute Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	0,9667	7,27	3,81	357
25	532	6,82	69	341
50	360	49	60	327
75	180	25	55	316

Beobachtet wurde von 1° bis 76°.

Die Angaben sind ein Auszug aus der Tabelle in Erdm. Journ., a. a. O., S. 424.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate würde die Formel

$$S = 1{,}0000 - 0{,}001862\,t + 0{,}00001586\,t^2$$

seyn, aber schon bei etwa 60° auf eine Zunahme der Synaphie führen, während ich, so weit ich beobachtete, stets Abnahme gefunden habe. Ich habe daher die graphische Interpolation beibehalten. Die Bestimmung des absoluten Werthes von *S* beruht auf meinen und Gay-Lussac's Beobachtungen. Die Angabe von 8,80, in Erdm. Journ., a. a. O., S. 424, war ein Schreibfehler.

IX. Aether.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
−10	1,0154	1,0470	1,0232	1,0389
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9848	0,9530	0,9762	0,9614
20	694	060	518	227
30	537	0,8590	268	0,8839
40	373	120	011	446

2) Absolute Werthe.

0	0,7370	5,40	3,29	235
25	156	4,77	09	213

Das specifische Gewicht nach Pierre. Die Formel nach Beobachtungen von −6° bis +35°:

$$S = 1{,}0000 - 0{,}004700\,t,$$

also die Curve fast geradlinig. Ungeachtet der Schnelligkeit mit der das specifische Gewicht abnimmt, bleibt diese Abnahme immer noch kleiner als die der Constanten der Synaphie.

Wenn man die Gröfsen in demselben Verhältnisse bis 100° fortsetzen wollte, so wäre bei 100°

spec. Gewicht $= 0{,}836$; $S = 0{,}532$; $M = 0{,}614$

die stärkste Abnahme, die man kennt.

X. Essigäther.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
−10	1,0101	1,0325	1,0161	1,0264
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9894	0,9692	0,9849	0,9740
20	782	384	687	476
30	667	045	510	193
40	547	0,8704	328	0,8908
50	425	316	119	594
60	298	0,7532	0,8678	070

2) Absolute Werthe.

0	0,9051	6,10	3,49	306
25	8801	5,61	35	286
50	8530	5,07	18	263

Die Beobachtung in der Haarröhre habe ich schon, Erdm. Journ., a. a. O., S. 427, mitgetheilt, die Veränderungen des spec. Gewichts aber später bestimmt. Die Beobachtungen gingen von $-8^{\circ},5$ bis 64°, und würden auf die Formel

$$S = 1{,}0000 - 0{,}003986\,t - 0{,}00003370\,t^2$$

führen, die aber so weit von den Beobachtungen abweicht, dafs ich die graphische Interpolation beibehalten habe. Die Curve ist nach unten concav, und geht seltsamerweise bei 50° schnell zu einer beträchtlichen Steigerung über, während sie in niedrigerer und höherer Temperatur wenig von einer geraden Linie abweicht. Es ist, als wenn die Flüssigkeit hier eine chemische Veränderung erführe. Der Essigäther verdient daher eine genauere Untersuchung mit einem ganz reinen Präparate. Der früher zu der Beobachtung über Synaphie benutzte Essigäther hatte ein specifisches Gewicht von 0,866, der ein Paar Jahr später auf seine Ausdehnung untersuchte dagegen 0,9051. Ich habe die Rubriken *C* und *M* nach dem zweiten Werthe berechnet.

XI. Schwefelkohlenstoff.

1) Relative Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
−10	1,0114	1,0198	1,0098	1,0214
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+10	0,9886	0,9802	0,9900	0,9787
20	770	604	800	575
30	653	406	698	362
40	533	208	596	147

2) Absolute Werthe.

t° C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,290	5,10	3,19	399
25	253	4,84	11	378

Die Aenderung des specifischen Gewichts ist nach Pierre. Die Beobachtungen zwischen -5° und $+36^{\circ}$ stimmen ziemlich gut mit der Formel:

$$S = 1{,}0000 - 0{,}001980\,t,$$

also nach einer geraden Linie. Das specifische Gewicht erleidet also eine stärkere Abnahme wie *C*, was auch sonst

zuweilen vorkommt. Die Werthe von *S* und *M* nehmen jedoch auch hier weit rascher ab, als die des specifischen Gewichts.

XII. Essigsäure.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	9949	0,9877	0,9938	0,9887
20	893	757	878	772
30	833	638	817	653
40	768	522	758	532
50	700	407	699	408
60	628	295	641	283
70	553	184	583	155
80	474	076	527	026
90	392	0,8969	470	0,8895
100	308	864	415	763

2) Absolute Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0522	8,51	4,13	421
25	378	25	06	409
50	207	00	00	396
75	011	7,77	3,94	383
100	0,9794	54	88	369

Die Aenderungen des specifischen Gewichts beruhen auf unseren eigenen Beobachtungen. Die Formel für *S*

$$S = 1,0000 - 0,0012356\, t + 0,00000100\, t^2$$

auf Beobachtungen von 13° bis 100°. Also fast eine gerade Linie. Auch stimmt

$$S = 1,0000 - 0,0011340\, t$$

fast eben so gut damit überein.

XIII. Ameisensäure von 1,1051 spec. Gew.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9946	0,9882	0,9941	0,9887
20	888	767	883	772
30	825	657	827	655

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
40	0,9758	0,9550	0,9772	0,9535
50	686	448	720	415
60	610	350	669	293
70	531	255	620	169
80	448	165	573	045

2) Absolute Werthe.

0	1,1051	10,20	4,49	481
25	0893	9,91	43	467
50	0704	64	37	453
75	0487	39	31	438

Die Veränderungen des specifischen Gewichts nach unseren eigenen Beobachtungen. Die Beobachtungen waren zwischen 15° und 77° C. Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet würde die Formel

$$S = 1,0000 - 0,0012044\, t + 0,00000201\, t^2$$

seyn. Aber die Abweichungen gehen über die Gränzen der wahrscheinlichen Fehler hinaus. Ich habe daher die graphische Interpolation vorgezogen.

XIV. Ameisensäure von 1,0441 spec. Gew.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9958	0,9972	0,9986	0,9944
20	916	921	968	877
30	874	847	923	799
40	832	751	875	709
50	788	632	814	606
60	742	491	742	490
70	680	328	658	349
80	607	143	562	186
90	519	0,8936	453	0,8998
100	399	707	331	770

2) Absolute Werthe.

0	1,0441	10,21	4,519	457,5
25	331	09	493	50,1
50	219	9,83	431	39,4
75	068	43	343	24,0
100	0,9815	8,89	217	01,2

Die Veränderung des specifischen Gewichts nach unseren Beobachtungen. Eine quadratische Formel für *S* stimmt nicht gut, daher die graphische Interpolation beibehalten ist. Beobachtet wurde zwischen 15° und 100° in mehren Reihen. Diese Ameisensäure ist die einzige Flüssigkeit, bei welcher anfangs *S* sich weniger stark verändert als das spec. Gewicht. Da jedoch die Beobachtungen erst bei 15° begannen, 0° und 10° also blofs nach dem Gange der Curve genommen sind, so ist diese Eigenthümlichkeit noch sehr zweifelhaft.

XV. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,9945	0,9807	0,9903	0,9849
20	888	591	793	684
30	831	353	671	508
40	772	093	536	318
50	718	0,8810	386	122
60	665	505	222	0,8913
70	614	178	043	694
80	561	0,7828	0,8848	459
90	506	455	634	208
100	447	061	403	0,7938

2) Absolute Werthe.

0	1,840	8,40	4,10	731
25	713	7,96	3,99	702
50	788	7,40	85	667
75	764	6,72	67	627
100	738	5,93	44	581

Durch ein Versehen wurde das specifische Gewicht nicht bestimmt, es konnte jedoch nicht viel von dem in der Tabelle angenommenen verschieden seyn. Die Veränderungen desselben sind dem der Säure von 1,836 nach Muncke gleichgesetzt. Also ist alles, was von dem spec. Gewichte abhängt, noch etwas unsicher. In der Tabelle in Erdmann's Journ., a. a. O., S. 427, steht noch 1,80 für 1,84; S. 428, steht es richtig.

Die Beobachtungen gehen von 12° bis 90°, was bei der Würdigung der Angaben für die sehr hohen und niederen Temperaturen wohl zu berücksichtigen ist. Sie führen auf die Formel:

$$S = 1{,}0000 - 0{,}0018195\,t - 0{,}00001120\,t^2.$$

Die concentrirte Schwefelsäure hatte, ungeachtet ihrer Veränderlichkeit an der Luft, einen ziemlich regelmäſsigen Gang, sobald man es nicht versäumte sie in der Röhre häufig zu bewegen. Auch bei der verdünnten Säure nahm die Synaphie in der Regel auf gewöhnliche Weise ab und zu, und zwar mit einer Intensität, welche zwischen derjenigen des Wassers und der concentrirten Säure steht. Aber zuweilen trat eine Störung ein. Statt abzunehmen stieg *S* bei steigender Temperatur, und nahm, was am seltsamsten war, bei fallender Temperatur wieder ab, ohne daſs eine bedeutende Aenderung eingetreten wäre. Aber die Temperaturen, bei denen diese Umkehrungen stattfanden, waren in verschiedenen Versuchen sehr ungleich, so daſs die regelmäſsige Wirkung der Erwärmung offenbar nur in einer Abnahme der Synaphie bestand, während das Ansteigen von einer fremden Ursache, also einer Störung, herrührte. Ich werde auf die Ursache dieser Anomalie, die sich auch am Kali findet, und in geringerem Grade an Weingeist und ähnlichen *chemisch* nicht homogenen Flüssigkeiten, später zurückkommen. Am stärksten und störendsten ist sie beim Quecksilber.

XVI. Chlorzink von etwa 1,363 spec. Gew.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
40	0,9767	0,9124	0,9552	0,9325
50	704	0,8905	436	158
60	407	686	320	0,8984
70	574	467	202	809
80	506	248	082	633
90	437	029	0,8960	456

2)

Digitized by Google

2) Absolute Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,3638	10,06	4,48	593
50	323	8 96	23	543
75	300	8 41	10	517

Das Chlorzink wurde nur gelegentlich, und nur zwischen 40° und 85° bestimmt, weil ich es anwendete, um das Quecksilber in den Versuchen über den Einflufs der Temperatur auf seine Höhe in Röhren vor dem Einflusse der Luft zu schützen. Auch die Veränderung des specifischen Gewichts ist von uns beobachtet. Der Werth von 0° ist blofs unter der Voraussetzung einer der Temperatur proportionalen Veränderung berechnet, und daher unsicher, weil man weit über die Gränzen der Beobachtung hinausgehen mufste. Indessen wollte ich doch, der Gleichförmigkeit der Tabellen wegen, die Werthe von 0° nicht weglassen.

$$S = 1{,}0000 - 0{,}002190\, t.$$

XVII. Kalilösung von 1,274 spec. Gew.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
0	1,0000	1,000	1,000	1,000
10	0,9958	0,955	0,977	0,973
20	915	09	53	45
30	872	0,867	31	19
40	828	35	14	0,898
50	783	10	00	80
60	738	0,791	0,889	66
70	691	74	79	53
80	644	57	70	39
90	597	40	60	25
100	549	25	51	12

2) Absolute Werthe.

0	1,274	7,70	3,92	485
25	60	6,83	70	452
50	46	24	53	427
75	31	89	43	410
100	16	58	34	394

Die Veränderung des specifischen Gewichts ist von mir bestimmt. Die Beobachtungen sind bei 12° bis 97° angestellt, und würden ziemlich gut mit der Formel

$$S = 1{,}0000 - 0{,}0004776\,t + 0{,}00000218\,t^2$$

stimmen, wenn sie nicht in höherer Temperatur eine zu starke Veränderung gäbe. Ich habe daher die graphische Interpolation beibehalten, wie schon in Erdmann's J, a. a. O., S. 428. Jedenfalls ist die Curve nach der Abscissen-Linie convexer als sonst selten vorkommt. Sie nähert sich einem Paar gegen 50° zusammentreffender hyperbolischer Arme, die bei großer und kleiner Temperatur allmälig in eine gerade Linie übergehen. Man wird dabei an die Anomalie bei der Auflöslichkeit mehrer Salze erinnert, wobei, wie man jetzt wohl mit Sicherheit annehmen kann, allezeit ein chemischer Procefs stattfindet, nämlich die Ausscheidung von chemisch gebundenem Wasser, d. h. die Verwandlung von chemisch verbundenem in blofs beigemischtes — cohäsiv verbundenes — Wasser.

XVIII. Schwefel.

1) Relative Werthe.

t^0 C.	Spec. Gew.	*S.*	*C.*	*M.*
100	1,000	1,000	1,000	1,000
110	993	0,925	0,962	0,955
120	87	0,862	28	16
130	81	10	00	0,883
140	75	0,769	77	55
150	70	38	59	34
160	65	19	48	19

2) Absolute Werthe.

100	1,980	4,61	3,04	583
125	948	3,85	2,77	524
150	921	3,40	2,61	486

Die Aenderung des specifischen Gewichts ist nach einigen, freilich nur sehr beiläufigen Beobachtungen von Despretz berechnet. Ueber die Veränderung der Synaphie hat schon Sondhaufs in seiner Abhandlung einige Ver-

suche mitgetheilt. Die Tabelle ist nach meinen und Hildebrand's Beobachtungen zwischen 114° und 154° berechnet:

$$S = 1{,}0000 - 0{,}0080080\,t + 0{,}00005556\,t^2,$$

wenn, wie in der Tabelle, die Werthe bis 100° = 1 gesetzt werden. Eine Formel nach $S = 1{,}0000 - A\,t$ würde zu grofse Abweichungen geben. Die mittlere Veränderung zwischen 114° und 154° ist:

$$S = 1{,}0000 - 0{,}004350\,t$$

und bei 100° = 4,37.

Der Schwefel flofs sehr leicht; die kleinste, am Thermometer gemessene Erwärmung oder Erkältung gab auch eine Veränderung in dem Werthe von *S*, aber dennoch sind die Beobachtungsfehler stärker als bei andern leicht fliefsenden Körpern, und die Höhe des Meniscus ist so niedrig, dafs die concave Wölbung die Wände der Röhre vielleicht nicht taugirt, und in Glasröhren man nicht sowohl die Synaphie des Schwefels an sich, als die Verbindung desselben mit der Prosaphie zum Glase gemessen hat.

Uebersicht über die Tabellen.

Einige Hauptpunkte aus den Tabellen sind in der folgenden zusammengestellt. Bei den mit einem Sternchen bezeichneten Körpern ist entweder 0° oder 100°, oder beide beträchtlich von den beobachteten Temperaturen entfernt geblieben. Die Anordnung ist nach der Gröfse von *S* getroffen.

	Spec. Gewicht.		Synaphie.		Modulus.	
	0°.	Verhältnifs bei 100°	0°.	Verhältnifs bei 100°	0°.	Verhältnifs bei 100°
Wasser	1,000	0,958	15,37	0,811	537	0,863
Ameisensäure . . .	044	940	10,20	871	437	877
– –	105	927	20	900	481	880
Chlorzink *	363	937	06	781	593	826
Essigsäure	052	931	8,51	886	421	876
Schwefelsäure . . .	840	945	8,40	706	715	794
Kalilösung	274	955	7,70	725	485	822

	Spec. Gewicht. 0°.	Verhältnifs bei 100°	Synaphie. 0°.	Verhältnifs bei 100°	Modulus. 0°.	Verhältnifs bei 100°
Weingeist *	0,967	930	7,27	834	357	860
Citronenöl	838	911	7,10	732	306	801
Petroleum	847	906	6,95	775	306	797
Citronenöl	880	909	6,88	759	311	792
Terpenthinöl	890	911	6,70	762	306	801
Weingeist * . . .	927	908	6,40	812	322	818
Alkohol *	821	893	6,05	724	278	760
Aether *	737	836	5,40	532	235	614
Schwefelkohlenst. *	1,290	878	5,10	802	399	787

Der *Essigäther* ist wegen seines unsicheren Ganges weggelassen. Die Synaphie nimmt daher immer ab, wenn die Temperatur steigt, und zwar in einem weit stärkeren Verhältnisse wie das specifische Gewicht. Dasselbe gilt auch von dem Modulus, dessen Verhältnifszahl, den Schwefelkohlenstoff ausgenommen, zwischen denen der Synaphie und des specifischen Gewichts steht.

Zwischen den Veränderungen, welche die Erwärmung in dem specifischen Gewichte und der Synaphie hervorbringt, und den absoluten Werthen derselben bei 0°, ist kein Zusammenhang zu erkennen.

Der Zusammenhang der statischen und der dynamischen Erscheinungen der Synaphie.

So ausgedehnt jene sind, die letzten sind es in noch höherem Grade. Sie treten überall auf, wo sich Flüssigkeiten bewegen, in dem Bette eines Stromes, wie in dem mikroskopischen Kanale einer organischen Membran. Je kleiner die Geschwindigkeit ist, desto mehr treten die Resultate der Synaphie aus denen der gewöhnlichen Hydrostatik hervor. Dieses ist der Fall bei dem Absetzen von Schlamm oder chemischen Präcipitaten, bei dem Ausfliefsen aus sehr engen Kanälen, bei den Oscillationen eines festen Körpers innerhalb eines flüssigen, bei der Fortpflanzung der Wellen u. a. m. Einige dieser Bewegungen lassen eine genaue Messung zu, am meisten sind dazu die engen Röh-

ren benutzt worden. Die genauesten Resultate über den Einfluſs der Temperatur und der chemischen Beschaffenheit auf diese Bewegungen würde man wahrscheinlich bei der Anwendung poröser Platten von Thon erlangen, bei denen der Einfluſs der Schwere fast gänzlich beseitigt ist, und Temperatur und Druck genau bestimmt werden können. Ich bin mit den Vorbereitungen zu solchen Versuchen beschäftigt, und hoffe die Resultate in einiger Zeit bekannt machen zu können.

Die bei der Abfassung meiner Cohäsionslehre 1834 bekannt gewesenen Beobachtungen hatte ich berechnet, und was sich mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus ableiten lieſs a. a. O., S. 205 bis 230 mitgetheilt [1]). Zwischen den dynamischen und den statischen Erscheinungen der Synaphie hatte sich in sofern eine Uebereinstimmung ergeben, als auch dort ein wesentlicher Unterschied zwischen den benetzten und unbenetzten Körpern stattfand. Bei jenen ist die Beschaffenheit des Körpers ohne Einfluſs; Kupfer wirkt wie Glas, die flüssigen Theile gleiten also nur über die an dem festen Körper haftende, übrigens als unmerklich dünn anzusehende Schicht hin, nicht über ihn selbst.

Das Wasser, das von allen bis jetzt untersuchten Flüssigkeiten am höchsten in Capillarröhren aufsteigt, läuft am schnellsten durch enge Röhren. Eine kleine Abweichung, die, nach Girard's Beobachtungen, an der Salpeterlösung stattfinden soll, konnte, da sie nur einmal angestellt und entschieden mit groſsen Fehlern behaftet sind, füglich übersehen werden. Verdünntere Flüssigkeiten flieſsen im Allgemeinen schneller aus, und Terpenthinöl und Weingeist von 0,87, bei Girard, und Aether nach beiläufigen, von mir selbst angestellten Untersuchungen, hatten eine Geschwindigkeit, welche den Capillarständen nahe pro-

1) Nur die Beobachtungen Coulomb's über die Oscillation einer in eine Flüssigkeit eingetauchten Scheibe (*Mém. de l'Instit. An. IX, Vol. III*) war mir entgangen. Ich bin erst von Kämtz, der in Verbindung mit Moritz ähnliche Untersuchungen angestellt hat (Poggend. Ann., 1847, Bd. 70, S. 78) darauf aufmerksam gemacht worden.

portional war. Ich sprach es daher, aber nur als eine *Möglichkeit*, aus, dafs diese Proportionalität wohl allgemein stattfinden könnte [1]).

Die Wärme bringt nun zwar in den beiden Klassen von Synaphie-Erscheinungen sehr ungleichartige Wirkungen hervor. Während die Capillarhöhe sich von 0° bis 100° um etwa ein Fünftel vermindert, wird die Beweglichkeit innerhalb derselben Gränzen beinahe auf das Fünffache erhöht, also sowohl der Intensität als der Richtung nach auf eine ganz andere Weise modificirt. Während die Veränderung dort der Temperatur beinahe proportional ist, ist sie bei der Ausflufsgeschwindigkeit so ungleichförmig, dafs 5° C., die in der Nähe von 0° C. um $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{8}$ beschleunigen, es bei 100° nur etwa $\frac{1}{30}$ thun (a. a. O., S. 224). Indessen schien der Einflufs der Temperatur auf die dynamische Synaphie für die verschiedensten Körper so nahezu übereinzustimmen, dafs jenes Verhältnifs zwischen ihr und der Capillarhöhe dadurch nicht merklich verändert wurde.

Einige fette Oele und andere wirklich *klebrige* Flüssigkeiten fügten sich zwar dieser Uebereinstimmung nicht, indem eine Temperaturerhöhung von 7°,5 auf 15° C. hinreichte, um die Geschwindigkeit um die Hälfte zu vermehren. Aber dieses ist auch bei sehr kurzen und ziemlich weiten Röhren der Fall, und rührt offenbar nur von der fortschreitenden Auflösung festerer Oeltheile her, die in niedrigeren Temperaturen in dem flüssigen Theile der bekanntlich sehr heterogenen Oele in gröfserer Menge suspendirt bleiben können, als in höheren Temperaturen.

Aber einige Beobachtungen von Poiseuille (Pogg. Annal., 1843, Bd. 58, S. 424 ff.) zeigen allerdings, dafs jene Vermuthung nicht allgemein richtig seyn kann. Er

1) Hr. Brunner, der diese Vermuthung bestreitet, hat hier stillschweigend einen Schreibfehler corrigirt; wie sich nämlich aus meinen Tabellen und dem Zusammenhange ergiebt, verhalten sich nicht die Geschwindigkeit, sondern die Zeiten des Ausflusses von Wasser, Weingeist und Terpenthinöl wie 1,00 : 2,44 : 2,26, Zahlen, welche der Capillarhöhe nahe reciprok sind.

Digitized by Google

fand, dafs von allen Verbindungen von Wasser und Alkohol der Weingeist von 0,93 spec. Gew. bei 10° C. die kleinste Beweglichkeit hat, welche sowohl bei einer Zu- als einer Abnahme des Alkoholgehalts wiederum steigt, während die Capillarhöhe stets fällt, wenn die Concentration steigt; nämlich:

Alkohol	$s = 32{,}2$ Mm.	682	Secund. Ausflufszeit
Weingeist von 0,93	$= 35{,}8$ -	1732	- -
Wasser	$= 80{,}6$ -	523	- -

Der Faden, mit dem die beiden im Principe unstreitig verwandten Erscheinungen der statischen und dynamischen Synaphie verbunden zu seyn scheinen, ist also dadurch zerrissen, wenn nicht etwa im Weingeist, der sich übrigens auch in den Haarröhrchen sehr anomal verhält, die *Diffusion* störend eingreift, andere Lösungen aller Art, also auch Weingeist, bei dem Durchgange durch sehr enge Oeffnungen in ihrer Zusammensetzung, und dadurch auch in ihrer Ausflufsgeschwindigkeit eine Veränderung erleiden. Es ist daher noch immer möglich, dafs jene Proportionalität zwischen der Ausflufsgeschwindigkeit in sehr engen Röhren und der Capillarhöhe wenigstens bei den chemisch homogenen Körpern stattfinde. Hoffentlich wird diese Frage bald durch Versuche entschieden werden.

Quecksilber, das die Röhre nicht benetzt, fliefst rascher aus als jede andere bis jetzt untersuchte Flüssigkeit, und zwar mit einer von der Temperatur fast unabhängigen Geschwindigkeit.

Der Zusammenhang der Synaphie mit anderen Kräften.

Um diesen zu erkennen müfste die Synaphie von jedem chemisch homogenen Körper eben so gut beobachtet werden, wie es jetzt mit dem specifischen Gewichte geschieht. Aber davon sind wir noch weit entfernt. Die Tabelle, die ich vor vielen Jahren (Cohäsionslehre, S. 77, und mit einigen Körpern vermehrt, Poggend. Ann., 1836, Bd. 37, S. 413) fast durchgängig nach eigenen Beobachtungen gegeben hatte, ist bis jetzt, ungeachtet der sehr grofsen Anzahl

der seitdem neu entdeckten Körper, nur um einen einzigen Körper, die Chlorstickstoffsäure, vermehrt worden, von der Baudrimont eine Beobachtung gegeben hat, aus der sich die Synaphie ungefähr berechnen liefse. Die Chemiker scheuen jede Messung, als die mit der Waage, und dem Physiker stehen die Stoffe selten in gehöriger Reinheit zur Verfügung. Obgleich die Beobachtungen meiner Tabelle eine für die Anforderungen, die man jetzt stellen kann, nur angenäherte Genauigkeit haben und verhältnifsmäfsig wenig chemisch homogene Körper umfassen, so ist sie bis jetzt noch die einzige Basis, auf welche man sich bei einer Vergleichung der Synaphie mit anderen Naturkräften stützen kann.

Was zuvörderst chemisch nicht homogene Körper betrifft, so enthält sie einige Beobachtungen über Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Wasser in verschiedenen Stufen der Concentration. Meine Cohäsionslehre, S. 88, und daraus Poggend. Ann., Bd. 37, S. 418, enthalten darüber eine Gleichung, welche, in die Terminologie dieser Abhandlung übersetzt, lauten würde:

$$C = A(P - 1);$$

P das specifische Gewicht, A eine von der Concentration unabhängige Constante. Buys-Ballot, Poggend. Ann., 1847, Bd. 71, S. 192, nennt diese Formel fehlerhaft, und mit vollem Rechte. Sie ist nicht nur fehlerhaft, sondern unmöglich, indem nach ihr die Gröfse C, welche bei dem Wasser nach den Tabellen $= 5{,}544$ ist, d. h. beinahe der höchste Werth, den überhaupt ein Körper für C hat, $= 0$ seyn würde. Es mufs natürlich

$$C - B = A(P - 1)$$

heifsen, wo B der dem Wasser entsprechende Werth von C ist. In diesem Falle stimmen die Beobachtungen an den oben genannten Lösungen beinahe mit der Formel überein, die in der That nichts weiter besagt, als dafs die Veränderungen in C den Veränderungen des specifischen Gewichts proportional seyen, oder, was für eine blofse Annäherung damit übereinstimmt, dafs sie der Menge des aufgelösten Körpers proportional werden.

Digitized by Google

Buys-Ballot giebt eine andere Formel, wobei er diese Proportionalität für *S* selbst, d. h. die reducirte Capillarhöhe, in Anspruch nimmt, und weist die Uebereinstimmung meiner Tabelle mit seiner Formel für Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure nach. Die Uebereinstimmung würde bei einer geringen Abänderung der Constante der Formel sogar noch gröfser seyn. Indessen kann dieses bei der Gröfse der Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung durch sehr verschiedene Formeln erlangt werden, und man wird, wie ich glaube, um über die Formel zu entscheiden, neue Beobachtungen abwarten müssen. Uebrigens findet die Formel, wenigstens in dieser einfachen Gestalt, keine Anwendungen auf verdünnten Weingeist, Ameisensäure und Essigsäure, bei denen die molecularen Veränderungen des Volumens gegen diejenigen, welche das Volumen durch die Verdünnung selbst erleidet, nicht vernachlässigt werden dürfen.

Die folgende Tabelle enthält die bis jetzt bekannten Werthe des reducirten Standes in Haarröhrchen *S* und des Modulus *M* aller chemisch homogenen Körper, also mit Ausschlufs der Lösungen, bei der Temperatur von 25° C. Sie sind aus den früher angegebenen Gründen fast ohne Ausnahme nur als Annäherungen anzusehen.

In den chemischen Formeln ist H=1, N=14, C=12, S=32, P=32, Cl=35,5, *O*=16 genommen. Das Mischungsgewicht ist dem specifischen Gewichte des Gases proportional gesetzt.

	Formel.	Misch. Gew.	Spec. Gew.	*S.*	*M.*
Wasser	$\frac{1}{2}H^2O$	9	0,997	14,67	524
Terpenthinöl	H^8C^5	68	0,871	6,33	300
Citronenöl	H^8C^5	68	0,820	6,63	289
Steinöl	—	—	0,827	6,52	290
Nelkenöl	—	—	1,030	6,69	353
Eupion	$H^{12}C^5$?	—	0,655	5,7	220
Alkohol	$\frac{1}{2}H^6C^2O^1$	23	0,800	5,73	263
Aether	$\frac{1}{2}H^{10}C^4O^1$	37	0,716	4,77	213
Oxaläther	$H^5C^4O^2$	73	1,093	6,05	369
Essigäther	$H^8C^4O^2$	88	0,749	5,61	286
Benzin	H^3C^3	39	0,840	6,60	296

	Formel.	Misch. Gew.	Spec. Gew.	*S.*	*M.*
Schwefelkohlenstoff . .	$\frac{1}{2}CS^2$	38	1,253	4,84	378
Phosphorchlorür	$\frac{1}{2}Cl^3P$	$69\frac{1}{4}$	1,45	3,75	385
Schwefelchlorür	ClS	$67\frac{1}{2}$	1,687	4,95	515
Arsenchlorür	$\frac{1}{2}Cl^3As$	$90\frac{3}{4}$	2,18	4,07	606
Zinnchlorid	$\frac{1}{2}Cl^4Sn$	130	—	2,50	
Chlorstickstoff	$\frac{1}{6}Cl^4N^2O^3$	$36\frac{1}{3}$	1,34	3,9	370
Brom		80	3,0	4,5	870
Schwefel		—	2,14	5,8	670
Quecksilber		100	13,59	4,6	3990

Von diesen Beobachtungen ist die des *Eupions* nach Reichenbach; ich habe es, obgleich es kein chemisch einfacher Körper ist, wegen seines geringen specifischen Gewichtes, so wie das *Nelkenöl*, wegen seines sehr hohen aufgenommen. Die *Chlorstickstoffsäure* ist nach Baudrimont's Angaben berechnet, alle diese haben offenbar nur eine Annäherung. Dasselbe gilt, und in noch höherem Maaſse, von den drei letzten Körpern. Das *Quecksilber* ist nach einigen Versuchen Guyton Morveau's mit Adhäsionsplatten von Metallen, die vom Quecksilber benetzt wurden. Sie gaben daher wahrscheinlich einen zu hohen Werth für *S* oder *M*. Der *Schwefel* konnte natürlich nur nach einer annähernden Reduction aufgenommen werden.

Wenn man die Körper nach der Gesammtheit ihrer Eigenschaften gruppirt, so hat das specifische oder Mischungsgewicht offenbar einen nur untergeordneten Einfluſs; einander chemisch und physisch sehr nahe stehende Körper sind in diesen Beziehungen oft weit von einander getrennt. In diesem Sinn nun kann man von den beiden in der Tabelle enthaltenen Functionen der Synaphie den Werth *S* als inniger mit der Natur des Körpers verbunden ansehen als *M*, und dieses nun als Function dieser Grundeigenschaft mit dem specifischen Gewicht. Unter übrigens gleichen Umständen steigt und fällt *M* mit dem specifischen Gewicht.

Der Werth *S* ist auch in sehr geringem Maaſse von dem *Mischungs*- oder specifischen *Volumen* abhängig. Die von mir untersuchten Kohlenwasserstoffverbindungen enthielten nur kleine Beimengungen isomerer Stoffe, und hät-

ten also, wenn, bei gleicher elementarer Zusammensetzung, die Art der Verbindung einen beträchtlichen Einfluſs übte, groſse Verschiedenheiten zeigen müssen. Dieses war jedoch der Fall nicht. Es verhält sich mit der Synaphie wie mit dem specifischen Gewichte, das ebenfalls — einige Metalloxyde ausgenommen — bei isomeren Körpern nur um einige Hunderttheile verschieden wird.

Dagegen zeigt sich der Einfluſs der elementaren Zusammensetzung in der sehr hohen Synaphie des *Wassers*. Keiner der untersuchten chemisch homogenen Körper erreicht auch nur die Hälfte des Werthes für S; nur Lösungen bilden einen Uebergang zwischen dem Wasser und den übrigen Körpern. Von diesen scheinen wieder die Metalle und ihre Verbindungen die kleinste Synaphie zu haben. Ein Gegensatz zwischen Wasser und Metallen ist nicht denkbar. Vielleicht verdankt das Wasser die so ungewöhnlich hohe Synaphie seinem *Sauerstoffgehalte.*

Zwischen Synaphie und *Elasticität* sollte man eine nahe Beziehung erwarten. Sie bezeichnen, wie man glauben sollte, verschiedene Richtungen derselben inneren Kraft. Die Beobachtungen über die Compressibilität flüssiger Körper scheinen jedoch dieser Erwartung nicht zu entsprechen.

Die Synaphie, welche unter den Cohäsionserscheinungen ganz isolirt ist, scheint dafür in einer gewissen Beziehung zur Lichtbrechung zu stehen. Cohäsionslehre, S. 91, gab ich eine kleine Tabelle über die Werthe von n^2-1 (n das Brechungsverhältniſs) und die Function der Synaphie, welche ich in dieser Abhandlung C genannt habe. Das Product beider, also $(n^2-1)C$, war für Wasser, einige wäſsrige Lösungen und Oele noch übereinstimmend, für Alkohol, Aether und Schwefelwasserstoff jedoch beträchtlich gröſser oder kleiner, für Aether sogar nur halb so groſs wie für den Schwefelkohlenstoff. Die Brechungskraft scheint also im Allgemeinen zu steigen, wenn die Synaphie sinkt. Daſs die lichtbrechende Kraft mit dem Steigen der Temperatur eben sowohl sinkt als wie die Synaphie, würde kein Einwand gegen jene Regel seyn, da sie,

wie sich von selbst versteht, nur für gleiche Temperaturen gelten könnte. Indessen ging schon aus meinen eigenen Angaben hervor, daſs wenn die Regel sich bewähren sollte, dieses nur bei der Anwendung einer bei einigen Flüssigkeiten beträchtlich werdenden Correction möglich seyn würde, und ich lehnte daher jede weitere Verfolgung der Sache ab, »so lange jener Gegensatz von Licht und Synaphie nicht besser erwiesen ist, als ich es bis jetzt vermochte.« Ich würde auch diese ganze Sache, die wohl in ein umfangreiches Werk, aber nicht in eine einzelne Abhandlung gehörte, hier gar nicht erwähnt haben, wenn nicht die Art, mit der Hr. Brunner (Poggend. Ann., Bd. 70, S. 524) davon spricht, die Meinung erregen müſste, daſs ich einer Vermuthung, deren schwache Seite ich selbst dargelegt habe, mehr Bedeutung beigelegt hätte, als sie verdient. Um über diese und ähnliche Fragen zu entscheiden, müſsten parallele Versuche über die optischen und cohäsiven Eigenschaften vieler chemisch reinen Flüssigkeiten angestellt werden, die dem Physiker nur an wenig Orten zu Gebote stehen.

In meiner Cohäsionslehre, S. 276, habe ich darauf aufmerksam gemacht, daſs die flüssigen und festen Körper, als solche, in der Gröſse der Elasticität gar nicht sehr von einander verschieden sind. Die Massen können freilich nicht in die Länge gezogen oder gekrümmt werden, aber wenn man die Elasticität überall auf die einem allseitig gleichen Drucke widerstehende Kraft reducirt, so findet sie sich z. B. bei dem Quecksilber zwischen der des Zinns und Bleies stehend, und beim Holze, perpendicular auf die Fasern reducirt, ist sie kleiner als bei den meisten Flüssigkeiten. In der specifischen Spannkraft, d. h. dem Modulus der Elasticität durch das specifische Gewicht dividirt, kreuzen sich die Reihen der flüssigen und festen Körper noch mehr; das Blei steht tiefer als die meisten Flüssigkeiten, und das Gold unter der Ammoniaklösung. Leider ist die Elasticität des Eises noch nicht genau bekannt; auf keinen Fall ist sie der des Wassers so weit überlegen, daſs dadurch die alte, in den Lehrbüchern immer noch wiederholte An-

gabe bestätigt würde, dafs der Unterschied der festen und flüssigen Körper in der *Gröfse* der Cohäsion bestehe.

Eine der Festigkeit, dem Widerstande gegen trennende Kräfte, entsprechende Erscheinung läfst sich bei Flüssigkeiten nur unter wenigen Umständen nachweisen. Was man für Zerreifsen hält, z. B. bei Adhäsionsplatten, ist beinahe nur ein Verschieben der Theile, eine Aenderung ihrer Gestalt. Die Flüssigkeiten sind zwar im höchsten Grade *geschmeidig*, aber sie besitzen eine beträchtliche Festigkeit. Zwei durch eine sehr dünne flüssige Schicht von einander getrennte Platten bedürfen bekanntlich einer sehr grofsen Kraft zur Trennung, und nicht selten bricht dabei ein Splitter ab, ein Beweis, dafs unter gewissen Umständen die Theile der festen Körper keine gröfsere Anziehungskraft besitzen als die Theile der Flüssigkeit gegen einander oder zu denen der festen Körper. Dafs Adhäsionsplatten keinen Maafsstab für die Kraft darbieten können, mit denen die flüssigen Theile an einander hängen, geht auch schon aus dem Versuche von Huygens am Barometer hervor, wobei eine 2 Meter lange Quecksilbersäule, d. h. anderthalb Atmosphären über den Luftdruck, nicht hinreichten, das Quecksilber von der inneren Kuppe der Röhre abzureifsen, wenn die Seitenwände der Röhre ein Zusammenziehen der Säule nicht gestatteten (s. a. a O. S. 117). Aehnliches hat neuerlich Donny bei benetzbaren Flüssigkeiten, nur freilich in weit geringerer Stärke, nachgewiesen. Dafs diese Kraft der Cohärenz, ungeachtet ihrer Intensität gar keine Rolle bei den der Synaphie angehörigen Erscheinungen spielt, rührt davon her, dafs hier die Theile entweder gar nicht von einander getrennt werden, oder nur in einer als unendlich klein anzunehmenden Fläche.

Nach den i. J. 1834 bekannten Beobachtungen habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht (a. a. O. S. 492), und die neueren Untersuchungen haben darin nichts geändert, dafs die Cohärenz der festen Körper auf gleiche Bruchflächen reducirt, und dadurch unabhängig gemacht von der durch die Beobachtungsweise modificirten Geschwindigkeit,

Digitized by Google

dieselbe Reihefolge, ja beinahe dasselbe Verhältnifs beobachten, wie die Spannkräfte. Es giebt keine Erscheinung, welche diesen Satz auch für flüssige Körper bewiese, aber auch keine, welche ihm widerspräche.

Zwischen flüssigen und festen Körpern besteht der Unterschied also nicht in der Gröfse der Elasticität, wahrcheinlich auch nicht in der Kraft, mit der sie der Trennung der Theile widerstehen, sondern blofs in der Verschiebbarkeit der Theile. Diese Verschiebbarkeit ist nach meiner Meinung das Resultat der Gleichheit der Anziehungs- oder Molecularkraft nach allen Richtungen. Auf der Ungleichheit dieser Kraft, auf ihrer Abhängigkeit von der Richtung im Körper beruht die Krystallisationskraft, und dadurch auch die Structur, die Form und die Festigkeit der starren Körper. Die wesentliche Eigenschaft der starren Körper ist die Abhängigkeit dieser Kraft von der Richtung, die wesentliche Eigenschaft der flüssigen, die Unabhängigkeit derselben. In strengem Sinne genommen, giebt es keine andern amorphen Körper als die flüssigen und gasförmigen, alle starren Körper sind auch krystallinisch. Diese Anschauung von dem Charakter der Aggregatzustände bildet die Grundlage meiner ganzen Cohäsionslehre, und obgleich vielfach angegriffen, erscheint sie mir noch jetzt in demselben Lichte. Ich werde sehr bald Gelegenheit haben auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

II. *Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedpunkt einiger Flüssigkeiten;*
von Hermann Kopp.

(Schlufs von Seite 62.)

Fuselalkohol (Kartoffelfuselöl; Amyloxydhydrat; $C_{10}H_{12}O_2$).

54) Fuselalkohol, welcher schon einmal derselben Reinigungsmethode unterworfen worden war, wurde nochmals wiederholt mit Wasser gewaschen und dann destillirt; es wurde besonders aufgefangen, was überging, als ein mit der Kugel in der Flüssigkeit befindliches Thermometer sehr constant zwischen 131°,8 und 132°,2 schwankte, mit der Kugel im Dampf zeigte das Thermometer 131°,3 (diese Temperaturbestimmungen sind unmittelbar, weder für herausragende Röhre noch für den B.St. corrigirte). Von 0,3570 dieses Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,8857 Kohlensäure und 0,4390 Wasser, das ist:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{10}H_{12}O_2$.
Kohlenstoff	67,67	68,18
Wasserstoff	13,66	13,64
Sauerstoff	18,67	18,18.

55) Die Siedepunktsbestimmung machte ich erst über ein halbes Jahr später, während welcher Zeit die Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen Glaskolben aufbewahrt worden war. Es zeigte Thermometer 6:

		Corr. f. d. Scale.	Reduc. auf 760^{mm} B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit zuerst	128°,0	129°,9	130°,6
langsam steigend bis wo eben noch die Kugel mit Flüssigkeit bedeckt war;	128 ,8	130 ,7	131 ,4
mit der Kugel halb im Dampf	128 ,7	130 ,6	131 ,3
mit der Kugel ganz im Dampf, vollkommen constant	128 ,5	130 ,4	131 ,1

Der (corr.) B.St. bei diesen Beobachtungen war 742^{mm},3.

Ich mufs 131°,1 als den Siedepunkt des Fuselalkohols für 760^{mm} B.St. betrachten, wie er aus diesen, mit aller Sorgfalt angestellten, Beobachtungen folgt. Aber dieses Resultat stimmt wenig mit denjenigen, welche ich bei der Rectification (vergl. 54) und in früheren Versuchen mit reinem Fuselalkohol gefunden hatte, und mit den von andern Beobachtern erlangten. Es beobachteten:

		(uncorr.) B. St.		Reducirt auf 760^{mm} B. St.
Cahours	132°	760^{mm}		132°
Kopp (früher)	133	751	(Platin zugegen)	133 ,3
Rieckher	134	?		

Bei allen diesen Bestimmungen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit, aber bei keiner derselben ist die Correction für die herausragende Thermometerröhre vorgenommen, die bei einem so hoch liegenden Siedpunkt (ist anders das Thermometer nicht sehr klein) jedenfalls bedeutend ist.

56) Die Ausdehnung des Fuselalkohols habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 6 und Dilatometer *F.*

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	11°,6	3703,9		8	54°,6	3854,8	—
2	16 ,2	3719,1		9	55 ,6	3857,8	+
3	18 ,6	3726,9		10	76 ,4	3942,7	—
4	21 ,6	3736,6		11	77 ,2	3945,1	+
5	39 ,0	3795,8	—	12	77 ,9	3949,5	—
6	47 ,5	3828,2	—	13	78 ,7	3952,7	+
7	49 ,3	3834,0	+	14	81 ,5	3964,6	+

Mit einer kleineren Quantität Fuselalkohol wurde weiter beobachtet:

15	78°,9	3749,1	—	19	118°,1	3934,4	—
16	83 ,8	3770,5	—	20	120 ,4	3946,2	+
17	85 ,1	3774,8	+	21	120 ,6	3947,8	—
18	86 ,0	3778,0	+	22	123 ,8	3965,7	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis

bis 14; und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20 und 18 und 22, so findet man für das scheinbare Volum des Fuselalkohols in Dilatometer F die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3666{,}4 + 3{,}2017\, t + 0{,}0015547\, t^2 + 0{,}000050162\, t^3$$

oder das Volum bei $0^\circ = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00087326\, t + 0{,}00000042404\, t^2 + 0{,}000000013682\, t^3 \quad (1)$$

$$(Lgg.\quad 0{,}94114 - 4 \qquad 0{,}62741 - 7 \qquad 0{,}13614 - 8)$$

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.		Scheinbares Volum berechn.
1	11°,6	1,01023		1,01020	8	54°,6	1,05139	—	1,05117
2	16 ,2	1,01437		1,01432	9	55 ,6	1,05220	+	1,05221
3	18 ,6	1,01650		1,01648	10	76 ,4	1,07536	—	1,07529
4	21 ,6	1,01915		1,01920	11	77 ,2	1,07601	+	1,07622
5	39 ,0	1,03529	—	1,03551	12	77 ,9	1,07721	—	1,07707
6	47 ,5	1,04413	—	1,04391	13	78 ,7	1,07809	+	1,07802
7	49 ,3	1,04571	+	1,04572	14	81 ,5	1,08133	+	1,08140

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
15 (—) und 19 (—)	78°,9 und 118°,1	1,07826	1,13155	1,13158
16 (—) - 21 (—)	83 ,8 - 120 ,6	1,08421	1,13519	1,13548
17 (+) - 20 (+)	85 ,1 - 120 ,4	1,08581	1,13511	1,13517
18 (+) - 22 (+)	86 ,0 - 123 ,8	1,08694	1,14094	1,14057

57) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 8 und Dilatometer G:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	16°,4	3907,3		7	54°,5	4049,3	—
2	18 ,8	3915,2		8	55 ,6	4053,2	+
3	21 ,5	3925,3		9	78 ,5	4152,4	—
4	22 ,6	3928,7		10	79 ,7	4156,9	+
5	47 ,1	4020,3	—	11	82 ,2	4169,6	—
6	50 ,9	4034,3	+	12	83 ,6	4175,4	+

Mit einer kleineren Quantität Fuselalkohol wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
13	86°,0	3926,5	—	17	123°,9	4118,9	—
14	89 ,9	3942,2	+	18	124 ,8	4123,8	+
15	92 ,6	3956,7	—	19	128 ,8	4147,2	—
16	93 ,2	3958,3	+	20	130 ,9	4158,9	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 17, 14 und 18, 15 und 19 und 16 und 20, so findet man für das scheinbare Volum des Fuselalkohols im Dilatometer *G* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3850,3 + 3,4356\,t + 0,000973\,t^2 + 0,000053420\,t^3$$

oder das Volum bei $0° = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0,00089230\,t + 0,00000025271\,t^2 + 0,000000013874\,t^3 \quad (2)$$

(*Lgg.* 0,95051 — 4 0,40262 — 7 0,14221 — 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn			beob.		berechn.
1	16°,4	1,01480		1,01476	7	54°,5	1,05168	—	1,05163
2	18 ,8	1,01686		1,01696	8	55 ,6	1,05270	+	1,05277
3	21 ,5	1,01948		1,01944	9	78 ,5	1,07846	—	1,07831
4	22 ,6	1,02036		1,02046	10	79 ,7	1,07963	+	1,07975
5	47 ,1	1,04415	—	1,04404	11	82 ,2	1,08293	—	1,08277
6	50 ,9	1,04779	+	1,04790	12	83 ,6	1,08443	+	1,08448

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
13 (—) und 17 (—)	86°,0 und 123°,9	1,08743	1,14072	1,14082
14 (+) - 88 (+)	89 ,9 - 124 ,8	1,09234	1,14266	1,14227
15 (—) - 19 (—)	92 ,6 - 128 ,8	1,09582	1,14858	1,14876
16 (+) - 20 (+)	93 ,2 - 130 ,9	1,09659	1,15216	1,15225

58) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*, für das wahre Volum des Fuselalkohols die Formel:

$$V = 1 + 0,00089707\,t + 0,00000044483\,t^2 + 0,000000013692\,t^3 \quad (1)$$

(*Lgg.* 0,95282 — 4 0,64819 — 7 0,13646 — 8).

und die Formel 2, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*:

$V = 1 + 0{,}00091678\, t + 0{,}00000027456\, t^2 + 0{,}000000013880\, t^3$ (II)
(*Lgg*. 0,96226 — 4 0,43864 — 7 0,14239 — 8)

Das Mittel aus beiden ist:

$V = 1 + 0{,}00090692\, t + 0{,}00000035970\, t^2 + 0{,}000000013786\, t^3$ (III)
(*Lgg*. 0,95757 — 4 0,55594 — 7 0,13944 — 8).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für den Fuselalkohol:

Temperat.	Wahres Volum.			Temperat.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III(Mittel)		I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	70°	1,06968	1,07028	1,06998
5	1,00449	1,00459	1,00454	75	1,07556	1,07616	1,07586
10	1,00902	1,00921	1,00911	80	1,08163	1,08221	1,08192
15	1,01361	1,01386	1,01373	85	1,08787	1,08843	1,08815
20	1,01823	1,01856	1,01840	90	1,09431	1,09485	1,09458
25	1,02292	1,02331	1,02311	95	1,10097	1,10147	1,10122
30	1,02768	1,02812	1,02790	100	1,10785	1,10831	1,10808
35	1,03253	1,03303	1,03278	105	1,11494	1,11536	1,11515
40	1,03747	1,03800	1,03773	110	1,12228	1,12263	1,12245
45	1,04252	1,04308	1,04280	115	1,12986	1,13017	1,13001
50	1,04767	1,04827	1,04797	120	1,13772	1,13794	1,13783
55	1,05297	1,05356	1,05327	125	1,14582	1,14597	1,14589
60	1,05838	1,05900	1,05869	130	1,15422	1,15431	1,15426
65	1,06395	1,06456	1,06425	135	1,16290	1,16291	1,16290

59) Das specifische Gewicht des Fuselalkohols fand ich (vergl. 26):

mit App. II nach älter. Bestimm.	0,8127 für 16°,4;	d. i. red.:	0,8242 für 0°
- - - - neuer. -	0,8145 - -	- - -	0,8260 - -
- - III	0,8144 - 15°,9	- - -	0,8256 - -
		Im Mittel	0,8253 für 0°

Frühere Beobachtungen ergaben:

Kopp (früher)	0,8137 für 15° ;	d. i. reduc.:	0,8243 für 0°
Cahours	0,8184 - 15 ;	- - -	0,8291 - -

Nach meiner neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Fuselalkohols

bei 0° 106,63 (für A.G.H=1) od. 1332,8 (für A.G.O=100)
- 131 ,1 123,28 - - - - - 1541,0 - - - -

Aether (Aethyloxyd; C_4H_5O oder $C_8H_{10}O_2$).

60) Käuflicher Aether wurde mit Kalkmilch und dann wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium zusammengebracht, davon abgegossen und rectificirt. Das Thermometer 6 zeigte bei der Rectification im Anfang des Siedens 34°,8 bis 35°,0 schwankend; es stieg allmälig zitternd bis 35,9; im Dampf zeigte es 34°,4. Ich liefs jetzt abkühlen, und gab zu dem Rückstand eine neue Portion der zu rectificirenden Flüssigkeit; jetzt erfolgte bei 38°,8 stofsweises Kochen. Nachdem neues reines Platinblech in die Flüssigkeit gebracht war, kochte sie bei 35°,0 ruhig; allmälig stieg der Siedepunkt bis 36°,7, aber auch jetzt zeigte das Thermometer mit der Kugel im Dampf 34°,4. (Diese Beobachtungen sind unmittelbare, uncorrigirte.)

0,3153 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,7543 Kohlensäure und 0,3832 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C_4H_5O.
Kohlenstoff	64,47	64,87
Wasserstoff	13,50	13,51
Sauerstoff	22,03	21,62.

61) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 741mm,7, zeigte Thermometer 6:

		Reduc. auf 760mm B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit stets schwankend	35°,0 bis 35°,4	35,7 bis 36,1
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	34,2	34,9.

Eine Correction für die herausragende Thermometerröhre war nicht nöthig. Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Aethers für 760mm B. St. 34°,9. Frühere Beobachtungen, wo die Thermometerkugel in die Flüssigkeit tauchte, ergaben:

	(uncorr.)	B. St.	Red. auf 760mm B. St.
Dumas und Boullay	34°	745mm	34,6
Gay-Lussac	35 ,7	760	35,7
Pierre	35 ,5	756	35,7.

62) Die Ausdehnung des Aethers habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt:

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *D*.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	4689,0	8	20 ,9	4840,4
2	4 ,9	4722,0	9	22 ,2	4850,4
3	6 ,4	4732,5	10	27 ,2	4889,2
4	10 ,6	4762,4	11	30 ,8	4918,5
5	14 ,4	4790,6	12	31 ,3	4921,9
6	15 ,6	4800,2	13	32 ,4	4932,1
7	19 ,2	4826,6			

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus 10 bis 13, so erhält man für das scheinbare Volum des Aethers in Dilatometer *D* die Formel:

$$\mathfrak{B} = 4688{,}7 + 6{,}6774\, t + 0{,}031026\, t^2 - 0{,}00018352\, t^3$$

oder das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00142417\, t + 0{,}0000066171\, t^2 - 0{,}000000039141\, t^3 \quad (1)$$

(*Lgg.* 0,15356 — 3   0,82067 — 6   0,59263 — 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.	Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.	Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00006	1,00000	8	20°,9	1,03235	1,03230
2	4 ,9	1,00710	1,00714	9	22 ,2	1,03449	1,03443
3	6 ,4	1,00934	1,00937	10	27 ,2	1,04276	1,04285
4	10 ,6	1,01572	1,01579	11	30 ,8	1,04901	1,04900
5	14 ,4	1,02173	1,02176	12	31 ,3	1,04974	1,04986
6	15 ,6	1,02378	1,02368	13	32 ,4	1,05191	1,05176
7	19 ,2	1,02941	1,02950				

43) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer *A*.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	6188,4	6	15°,7	6335,4
2	6 ,0	6241,9	7	19 ,4	6368,9
3	6 ,8	6248,8	8	21 ,0	6387,8
4	10 ,8	6287,4	9	22 ,3	6400,1
5	14 ,6	6322,6			

Mit einer kleineren Quantität Aether wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
10	20°,6	6229,7	13	30°,8	6335,2
11	22 ,0	6244,3	14	31 ,6	6343,5
12	23 ,0	6254,5	15	33 ,0	6357,6

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus den Combinationen 10 und 13, 11 und 14, 12 und 15, so findet man für das scheinbare Volum des Aethers in Dilatometer *A* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 6186{,}9 + 9{,}2161\,t + 0{,}001987\,t^2 + 0{,}00057535\,t^3$$

oder das Volum bei $0^\circ = 1$ gesetzt:

$$v = 1 + 0{,}00148963\,t + 0{,}0000032116\,t^2 + 0{,}000000092995\,t^3 \qquad (2)$$

(*Lgg.* 0,17308 — 3 0,50673 — 7 0,96846 — 8).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum neob.	Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00024	1,00000	6	15°,7	1,02400	1,02383
2	6 ,0	1,00889	1,00897	7	19 ,4	1,02942	1,02970
3	6 ,8	1,01001	1,01018	8	21 ,0	1,03247	1,03228
4	10 ,8	1,01624	1,01625	9	22 ,3	1,03446	1,03441
5	14 ,6	1,02193	1,02211				

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobachtet	zu berechnet
10 und 13	20°,6 und 30°,8	1,03164	1,04911	1,04890
11 - 14	22 ,0 - 31 ,6	1,03392	1,05034	1,05032
12 - 15	23 ,0 - 33 ,0	1,03556	1,05263	1,05285

64) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *D*, für das wahre Volum des Aethers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}00144714\,t + 0{,}0000066498\,t^2 - 0{,}000000038989\,t^3 \qquad (I)$$

(*Lgg.* 0,16051 — 3 0,82281 — 6 0,59094 — 8).

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *A*:

$$V = 1 + 0{,}00151338\,t + 0{,}0000035653\,t^2 + 0{,}000000093003\,t^3 \qquad (II)$$

(*Lgg.* 0,17995 — 3 0,55210 — 7 0,96849 — 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00148026\, t + 0{,}00000350316\, t^2 + 0{,}000000027007\, t^3 \quad \text{(III)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}17034 - 3 \qquad 0{,}54446 - 6 \qquad 0{,}43147 - 8)$$

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für den Aether:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum		
	I.	II.	III (Mitt.)		I.	II.	III (Mitt.).
0°	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,03129	1,03115	1,03122
5	1,00740	1,00759	1,00750	25	1,03973	1,03950	1,03962
10	1,01510	1,01526	1,01518	30	1,04834	1,04823	1,04829
15	1,02308	1,02309	1,02308	35	1,05713	1,05740	1,05726

Frühere Bestimmungen der Ausdehnung des Aethers, welche den meinigen vergleichbar sind, rühren her von Muncke und von Pierre. 1 Volum Aether bei 0° erfüllt

	bei 20°	bei 35°
nach meiner Formel III	1,03122	1,05726
nach Pierre's Formel [1])	1,03153	1,05757
nach Muncke's Formel [2])	1,03048	1,05520.

Es zeigt sich hier eine sehr befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von Pierre und den meinigen.

65) Das specifische Gewicht des Aethers fand ich:

mit App. I 0,7289 für 6°,9
- - II 0,7290 - -

Im Mittel 0,72895 für 6°,9; d. i. reducirt: 0,73658 für 0°.

Frühere Bestimmungen des specifischen Gewichts sind [3]):

1) Am angeführten Orte, S. 362. Pierre's Formel ist:
$$V = 1 + 0{,}0015132447950619\, t + 0{,}000002359182881\, t^2 + 0{,}00000004005124\, t^3.$$

2) Gehler's Wörterbuch, Bd. 10, S. 925. Muncke's Formel ist:
$$V = 1 + 0{,}00150268\, t + 0{,}00000255214\, t^2 - 0{,}00000015783\, t^3 + 0{,}000000004166\, t^4.$$

3) Gay-Lussac's Angabe bezieht sich auf Wasser von der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums als Einheit.

Dumas u. Boullay:	0,713 für 20°;	d. i. reduc.:	0,7341 für 0°
Pierre:	0,7358 - 0 ;	- -	0,7358 - -
Gay-Lussac	0,7119 - 24,8;	- -	0,7400 - -
Muncke	0,733 - 12,5;	- -	0,7468 - -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Aethers (für die Formel C_4H_5O)

bei 0° 50,233 (für A.G. H=1) od. 627,90 (für A.G. O=100)
bei 34°,9 53,099 - - - - - - - 663,73 - - - - - -

Aldehyd (Acetyloxydhydrat; $C_4H_4O_2$).

66) Die Untersuchung der Eigenschaften des Aldehyds wird dadurch erschwert, dafs dieser Körper mit Begierde Sauerstoff anzieht, und dafs er, in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, bald in polymere Modificationen von anderen Eigenschaften übergeht. Es mufs deshalb die Untersuchung mit ganz frisch bereitetem Aldehyd vorgenommen werden. Hr. Guckelberger, welcher in dem hiesigen Laboratorium eine gröfsere Menge Aldehyd darstellte, war so gefällig, mich mit einer zur Untersuchung hinreichenden Quantität zu versehen. Dieses Aldehyd war bereitet durch Zersetzung von frisch (nach Liebig's Vorschrift) dargestelltem Aldehydammoniak; es war dazu auf 2 Theile Aldehydammoniak, die in ihrem gleichen Gewicht Wasser gelöst waren, eine erkaltete Mischung aus 3 Th. Schwefelsäurehydrat und 4 Th. Wasser genommen worden. Das Destillat wurde sogleich über sein gleiches Volum Clorcalcium rectificirt, bei einer Temperatur, die 30° nicht überstieg, und die jetzt erhaltene Flüssigkeit während 12 Stunden wiederum mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammenstehen lassen, und dann bei derselben gelinden Temperatur abdestillirt. Letztere Rectification wurde früh Morgens vorgenommen; unmittelbar darauf begann ich die folgenden Bestimmungen zu machen, die so ununterbrochen fortgesetzt wurden, dafs an demselben Tage noch die Untersuchung beendigt war.

Hr. **Guckelberger** erhielt bei der Analyse der hier angewandten Flüssigkeit von 0,308 Substanz 0,612 Kohlensäure und 0,258 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_4O_2$.
Kohlenstoff	54,18	54,54
Wasserstoff	9,31	9,09
Sauerstoff	36,51	36,37.

67) Bei der Siedepunktsbestimmung stieg Thermometer 6, mit der Kugel in der Flüssigkeit befindlich, bis 26°,7; erst bei dieser Temperatur trat Sieden ein (nicht vom Platin, sondern von einer Stelle des Glasgefäſses aus), und in demselben Augenblick sank das Thermometer auf 22°,0, und hielt sich hier zitternd sehr constant. Nachdem das Sieden einmal angefangen hatte, sah man keine Entwicklung von Dampfblasen, obgleich die Flüssigkeit sehr rasch überdestillirte; das Sieden ging nur von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, nicht vom Platin oder vom Glase. — Es zeigte also das Thermometer 6:

		Reduc. auf 760mm B St
mit der Kugel in der Flüssigkeit, zitternd, constant:	22°,0	23,0
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	19 ,8	20,8.

Der (corr.) B.St. war nämlich 733mm,9. Der Siedepunkt des Aldehyds liegt hiernach für 760mm B.St. bei 20°,8. — Eine Correction für die herausragende Thermometerröhre war unnöthig.

[**Liebig** beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit, B.St.?) 21°,8.

68) Die Ausdehnung des Aldehyds untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 8 und Dilatometer *B*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	3625,0	6	15°,4	3715,0
2	1 ,7	3632,8	7	17 ,5	3728,5
3	6 ,4	3659,4	8	18 ,5	3733,7
4	8 ,4	3671,3	9	21 ,2	3751,4
5	12 ,6	3697,4			

Da die Beobachtungen sich hier nur über ein kleines Temperaturintervall erstrecken, so genügt es, die Interpolationsformel nur bis zur zweiten Potenz von t zu nehmen. Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6 und aus 7 bis 9, so findet man für das scheinbare Volum des Aldehyds in Dilatometer B die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3623{,}8 + 5{,}5330\,t + 0{,}023462\,t^2$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0{,}0015268\,t + 0{,}0000064743\,t^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

(*Lgg.* 0,18379 — 3   0,81119 — 6)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum		No.	Temp.	Scheinbares Volum	
		beob.	berechn.			beob.	berechn.
1	0°,0	1,00033	1,00000	6	15°,4	1,02517	1,02504
2	1 ,7	1,00248	1,00262	7	17 ,5	1,02889	1,02870
3	6 ,4	1,00982	1,01004	8	18 ,5	1,03033	1,03047
4	8 ,4	1,01311	1,01329	9	21 ,2	1,03521	1,03528
5	12 ,6	1,02031	1,02027				

69) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer G.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	3926,3	6	15°,4	4024,8
2	1 ,6	3935,5	7	17 ,6	4039,9
3	6 ,0	3962,7	8	18 ,5	4045,7
4	8 ,2	3976,4	9	21 ,2	4065,6
5	12 ,5	4005,2			

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6 und aus 7 bis 9, so findet man für das scheinbare Volum des Aldehyds im Dilatometer G die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3926{,}0 + 5{,}9522\,t + 0{,}029047\,t^2$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0{,}0015161\,t + 0{,}0000073987\,t^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

(*Lgg.* 0,18073 — 3   0,86915 — 6)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

Digitized by Google

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00008	1,00000	6	15°,4	1,02517	1,02510
2	1 ,6	1,00242	1,00245	7	17 ,6	1,02901	1,02897
3	6 ,0	1,00935	1,00937	8	18 ,5	1,03059	1,03058
4	8 ,2	1,01284	1,01293	9	21 ,2	1,03556	1,03547
5	12 ,5	1,02017	1,02011				

70) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*, für das wahre Volum des Aldehyds den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}0015523\,t + 0{,}0000065133\,t^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

(*Lgg*. 0,19097 — 3 0,81380 — 6)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*:

$$V = 1 + 0{,}0015406\,t + 0{,}0000074358\,t^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (II)$$

(*Lgg*. 0,18769 — 3 0,87133 — 6)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}0015464\,t + 0{,}0000069745\,t^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (III)$$

(*Lgg*. 0,18932 — 3 0,84351 — 6)

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der beiden Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Aldehyd:

Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III. (Mitt.)	Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	15°	1,02475	1,02478	1,02476
5	1,00792	1,00789	1,00790	20	1,03366	1,03378	1,03372
10	1,01617	1,01615	1,01616				

71) Das specifische Gewicht des Aldehyds fand ich:

mit App. I: 0,79442 für 5°,1; d. i. reducirt: 0,80090 für 0°
- - II: 0,79388 - 5 ,6; - - - 0,80094 - -

Im Mittel 0,80092.

Früher fand

Liebig: 0,79 für 18°; d. i. reducirt: 0,813 bei 0°.

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Aldehyds:

bei 0° 54,936 (für A. G. H=1) od. 686,70 (für A. G. O=100)
bei 20 ,8 56,867 - - - - - - - 710,83 - - - - - - -

Aceton (C_3H_3O oder $C_6H_6O_2$).

72) Aceton bereitete ich durch Destillation von entwässertem essigsaurem Natron. Das Destillat wurde wiederholt mit Aetzkalk digeriren gelassen, und abdestillirt, bis Aetzkalk, in ganzen Stücken zugesetzt, sich nicht mehr darin veränderte.

0,3613 der bei der letzten Rectification erhaltenen und zu den folgenden Versuchen angewandten Substanz gaben mir bei der Analyse 0,8185 Kohlensäure und 0,3385 Wasser, d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach C_3H_3O.
Kohlenstoff	61,78	62,07
Wasserstoff	10,41	10,34
Sauerstoff	27,81	27,59.

73) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 748^{mm},3, zeigte Thermometer 6:

		corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760^{mm} B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, zitternd	56°,0	56,1	56,5
- - - im Dampf, constant	55 ,8	55,9	56,3.

Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Acetons für 760^{mm} B.St. 56°,3. — Liebig beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit und ohne Correction für die herausragende Thermometerröhre) 55°,6 für ? B.St.

74) Die Ausdehnung des Acetons habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer *G*.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
1	0°,0	3892,0		8	25°,1	4026,5	
2	3 ,8	3909,5		9	29 ,1	4050,6	
3	7 ,3	3928,5		10	31 ,4	4064,2	
4	9 ,0	3938,4		11	34 ,8	4083,4	
5	10 ,9	3948,5		12	41 ,9	4127,8	—
6	18 ,2	3988,8		13	47 ,7	4164,9	+
7	20 ,6	4001,9					

Mit einer kleineren Menge Aceton wurde weiter beobachtet:

14	44°,2	3963,4	—	16	52°,8	4016,2	—
15	48 ,9	3992,7	+	17	60 ,9	4068,5	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 11, und aus 12, 13 und den Combinationen 14 und 16, und 15 und 17 (vergl. 22), so findet man für das scheinbare Volum des Aceton in Dilatometer *G* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3890{,}8 + 5{,}1824\,t + 0{,}0090348\,t^2 + 0{,}000048609\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0{,}00133197\,t + 0{,}0000023221\,t^2 + 0{,}0000000124934\,t^3 \quad (1)$$

(*Lgg.* 0,12449 — 3 0,36588 — 6 0,09668 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00031		1,00000	8	25°,1	1,03488		1,03509
2	3 ,8	1,00481		1,00509	9	29 ,1	1,04107		1,04104
3	7 ,3	1,00969		1,00984	10	31 ,4	1,04457		1,04450
4	9 ,0	1,01223		1,01219	11	34 ,8	1,04950		1,04969
5	10 ,9	1,01483		1,01482	12	41 ,9	1,06091	—	1,06081
6	18 ,2	1,02519		1,02509	13	47 ,7	1,07045	+	1,07017
7	20 ,6	1,02855		1,02854					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechnet.
14 (—) und 16 (—)	44°,2 und 52°,8	1,06449	1,07867	1,07864
15 (+) - 17 (+)	48 ,9 - 60 ,9	1,07214	1,09249	1,09255

75) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer *E*.

(Bei 0° hatte sich die Flüssigkeit ganz in die Dilatometerkugel zurückgezogen.)

No.	Temp.	Scheinbares Volum.		No.	Temp.	Scheinbares Volum.	
1	3°,9	4689,6		6	20°,4	4797,7	
2	6 ,6	4708,4		7	25 ,2	4830,0	
3	8 ,8	4721,2		8	29 ,3	4859,9	
4	10 ,7	4733,9		9	31 ,9	4877,0	
5	18 ,2	4783,0		10	36 ,2	4907,7	

Mit einer kleineren Quantität Aceton wurde weiter beobachtet:

11	36°,2	4722,1	—	14	50°,4	4824,6	—
12	36 ,8	4725,3	—	15	56 ,5	4870,4	+
13	43 ,9	4774,8	+	16	62 ,2	4916,6	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 7, aus 8 bis 10 und aus den Combinationen 11 und 14, 12 und 15, und 13 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Acetons in Dilatometer *E* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 4666{,}3 + 6{,}1430\, t + 0{,}0132187\, t^2 + 0{,}000049007\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00131646\, t + 0{,}0000028328\, t^2 + 0{,}0000000105024\, t^3 \quad (2)$$

(*Lgg*. 0,11941 — 3 0,45222 — 6 0,02129 — 8)

Die Resultate dieser Formel wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.
1	3°,9	1,00499	1,00517	6	20°,4	1,02816	1,02813
2	6 ,6	1,00902	1,00881	7	25 ,2	1,03508	1,03514
3	8 ,8	1,01176	1,01181	8	29 ,3	1,04149	1,04126
4	10 ,7	1,01449	1,01442	9	31 ,9	1,04515	1,04521
5	18 ,2	1,02511	1,02496	10	36 ,2	1,05173	1,05187

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	beobacht.	berechn.
11 (—) und 14 (—)	36°,2 und 50°,4	1,05187	1,07470	1,07489
12 (—) - 15 (+)	36 ,8 - 56 ,5	1,05280	1,08513	1,08532
13 (+) - 16 (+)	43 ,9 - 62 ,2	1,06414	1,09574	1,09537

76) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*, für das wahre Volum des Acetons den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}00135645\, t + 0{,}0000023547\, t^2 + 0{,}0000000125502\, t^3 \quad (\text{I})$$

(*Lgg*. 0,13240 — 3 0,37194 — 6 0,09865 — 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *E*:

$$V = 1 + 0{,}00133974\, t + 0{,}0000028634\, t^2 + 0{,}0000000105683\, t^3 \quad (\text{II})$$

(*Lgg*. 0,12702 — 3 0,45688 — 6 0,02400 — 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00134810\, t + 0{,}0000026090\, t^2 + 0{,}0000000115592\, t^3 \quad (\text{III})$$

(*Lgg*. 0,12972 — 3 0,41647 — 6 0,06293 — 8).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Ver-

suchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Aceton:

Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III. (Mitt.)	Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	35°	1,05090	1,05085	1,05087
5	1,00684	1,00677	1,00680	40	1,05883	1,05885	1,05884
10	1,01381	1,01370	1,01375	45	1,06695	1,06705	1,06700
15	1,02092	1,02078	1,02085	50	1,07528	1,07547	1,07538
20	1,02817	1,02804	1,02810	55	1,08381	1,08410	1,08396
25	1,03558	1,03545	1,03551	60	1,09258	1,09297	1,09278
30	1,04315	1,04306	1,04310				

77) Das specifische Gewicht des Acetons fand ich:
mit App. I: 0,79942 für 13°,9
- - II: 0,79948 - -

Im Mittel 0,79945 für 13°,9; d. i. reduc.: 0,81440 für 0°.

Früher fand
Liebig: 0,7921 für 18°; d. i. reducirt: 0,8111 für 0°.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Acetons (für die Formel C_3H_3O):
bei 0°: 35,609 (für A. G. H=1) od. 445,11 (für A.G. O=100)
- 56°,3: 38,680 - - - - - - - 483,50 - - - - -

Benzol (Benzin; $C_{12}H_6$).

78) Benzol bereitete ich, ganz nach Mitscherlich's Vorschrift, durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. gelöschten Kalks; das übergegangene Benzol stellte ich mit festem Aetzkali zusammen, gofs es dann davon ab und rectificirte es im Wasserbad. Bei dieser Rectification zeigte Thermometer 7:

		Corr. f. d. Scale.	Red. auf 760mm B.St.
mit der Kugel im Dampf	80°,1	80,5	80,8

Der (corr.) B.St. war nämlich 750mm,6. Die Beobachtung wurde an zwei verschiedenen Portionen Flüssigkeit mit ganz gleichem Resultat gemacht.

Von 0,2615 des Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,8814 Kohlensäure und 0,1825 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{12}H_6$.
Kohlenstoff	91,92	92,31
Wasserstoff	7,76	7,69.

79) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B.St. 752^{mm},0, zeigte Thermometer 6:

		corr. f. d. Scale.	Reduc. auf 760^{mm} B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit schwankend	80°,6 bis 81,1	81,0 bis 81,5	81,3 bis 81,8
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	79,7	80,1	80,4.

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Benzols für 760^{mm} B.St. 80°,4. — Mitscherlich beobachtete (Thermometerkugel in der Flüssigkeit, und wohl ohne Correction für die herausragende Thermometerröhre) 86° für ? B.St.

80) Die Ausdehnung des Benzols untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *F*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	11°,4	3711,5		6	26°,5	3778,2		11	53°,6	3905,7	+
2	12 ,6	3716,9		7	37 ,0	3826,0	−	12	57 ,6	3926,5	−
3	15 ,9	3730,5		8	41 ,1	3845,9	+	13	58 ,8	3932,3	+
4	20 ,2	3750,0		9	41 ,2	3846,4	+	14	62 ,3	3950,9	+
5	23 ,4	3764,0		10	51 ,9	3898,0	−				

Mit einer kleineren Quantität Benzol wurde weiter beobachtet:

15	50°,5	3742,7	−	18	56°,6	3770,9	+	21	80°,4	3892,5	−
16	50 ,8	3743,8	+	19	76 ,1	3870,1	−	22	81 ,0	3896,1	+
17	54 ,3	3761,4	−	20	77 ,5	3876,6	+	23	81 ,4	3897,4	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 20, 17 und 21, 18 und 22, 17 und 21, und 18 und 23, so findet man für das scheinbare Volum des Benzols in Dilatometer *F* die Formel:

$\mathfrak{V} = 3662{,}8 + 4{,}2036\,t + 0{,}0047801\,t^2 + 0{,}000029344\,t^3$

oder das Volum bei $0^0 = 1$ gesetzt:

$$v = 1 + 0{,}00114763\,t + 0{,}0000013050\,t^2 + 0{,}0000000080112\,t^3 \qquad (1)$$

(*Lgg.* 0,05980 — 3 0,11562 — 6 0,90370 — 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	11°,4	1,01330		1,01326	8	41°,1	1,04999	+	1,04993
2	12 ,6	1,01477		1,01469	9	41 ,2	1,05013	+	1,05006
3	15 ,9	1,01848		1,01861	10	51 ,9	1,06421	—	1,06420
4	20 ,2	1,02381		1,02378	11	53 ,6	1,06632	+	1,06649
5	23 ,4	1,02763		1,02766	12	57 ,6	1,07199	—	1,07196
6	26 ,5	1,03151		1,03148	13	58 ,8	1,07358	+	1,07362
7	37 ,0	1,04456	—	1,04466	14	62 ,3	1,07865	+	1,07851

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
15 (—) und 19 (—)	50°,5 und 76°,1	1,06231	1,09847	1,09842
16 (+) - 20 (+)	50 ,8 - 77 ,5	1,06272	1,10042	1,10051
17 (—) - 21 (—)	54 ,3 - 80 ,4	1,06745	1,10465	1,10487
18 (+) - 22 (+)	56 ,6 - 81 ,0	1,07059	1,10613	1,10578
18 (+) - 23 (+)	56 ,6 - 81 ,4	1,07059	1,10650	1,10639

69) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 3 und Dilatometer *G*.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	11°,5	3917,7		8	38°,8	4047,0	—
2	12 ,7	3923,6		9	39 ,6	4051,9	+
3	15 ,9	3937,6		10	47 ,4	4091,2	—
4	20 ,3	3958,0		11	51 ,5	4112,4	+
5	23 ,3	3972,5		12	59 ,2	4153,2	—
6	26 ,4	3987,4		13	59 ,7	4155,5	+
7	32 ,6	4017,0	—	14	62 ,2	4169,4	+

Mit einer kleineren Quantität Benzol wurde weiter beobachtet:

15	47°,1	3943,6	—	19	76°,9	4098,5	—
16	47 ,7	3946,1	—	20	78 ,0	4105,0	+
17	48 ,2	3948,9	+	21	79 ,5	4112,9	—
18	51 ,6	3965,6	+	22	80 ,4	4118,9	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10

bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20, 18 und 22, so erhält man für das scheinbare Volum des Benzols in Dilatometer *G* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3865{,}6 + 4{,}4710\,t + 0{,}0046176\,t^2 + 0{,}000031150\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00115660\,t + 0{,}0000011945\,t^2 + 0{,}0000000080582\,t^3 \quad (2)$$

(*Lgg*. 0,06318 — 3 0,07719 — 6 0,90624 — 9)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	11°,5	1,01348		1,01347	8	38 ,8	1,04693	—	1,04715
2	12 ,7	1,01500		1,01490	9	39 ,6	1,04819	+	1,04817
3	15 ,9	1,01863		1,01872	10	47 ,4	1,05836	—	1,05836
4	20 ,3	1,02390		1,02404	11	51 ,5	1,06384	+	1,06383
5	23 ,3	1,02765		1,02770	12	59 ,2	1,07440	—	1,07433
6	26 ,4	1,03151		1,03151	13	59 ,7	1,07499	+	1,07502
7	32 ,6	1,03917	—	1,03926	14	62 ,2	1,07859	+	1,07850

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
15 (—) und 19 (—)	47°,1 und 76°,9	1,05796	1,09951	1,09966
16 (—) - 21 (—)	47 ,7 - 79 ,5	1,05876	1,10351	1,10355
17 (+) - 20 (+)	48 ,2 - 78 ,0	1,05942	1,10130	1,10130
18 (+) - 22 (+)	51 ,6 - 80 ,4	1,06396	1,10509	1,10490

82) Die Formel 1) giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*, für das wahre Volum des Benzols den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}00117144\,t + 0{,}0000013323\,t^2 + 0{,}0000000080423\,t^3 \quad (\text{I})$$

(*Lgg*. 0,06872 — 3 0,12460 — 6 0,90538 — 9)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*:

$$V = 1 + 0{,}00118108\,t + 0{,}0000012228\,t^2 + 0{,}0000000080874\,t^3 \quad (\text{II})$$

(*Lgg*. 0,07228 — 3 0,08736 — 6 0,90781 — 9)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00117626\,t + 0{,}00000127755\,t^2 + 0{,}0000000080648\,t^3 \quad (\text{III})$$

(*Lgg*. 0,07051 — 3 0,10637 — 6 0,90660 — 9).

Die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus

ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Benzol sind in folgender Tabelle enthalten:

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mittel)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	45°	1,05613	1,05637	1,05625
5	1,00589	1,00594	1,00592	50	1,06291	1,06313	1,06302
10	1,01185	1,01194	1,01190	55	1,06980	1,07001	1,06990
15	1,01790	1,01803	1,01796	60	1,07683	1,07701	1,07692
20	1,02402	1,02417	1,02410	65	1,08398	1,08416	1,08407
25	1,03025	1,03041	1,03033	70	1,09129	1,09144	1,09136
30	1,03656	1,03675	1,03665	75	1,09874	1,09887	1,09880
35	1,04297	1,04319	1,04308	80	1,10636	1,10646	1,10641
40	1,04950	1,04972	1,04961	85	1,11414	1,11410	1,11412

83) Das specifische Gewicht des Benzols fand ich:

mit App. I: 0,88372 für 15°,2; d. i. reducirt: 0,89914 für 0°
- - II: 0,88354 - 15 ,3; - - - 0,89908 - -

Im Mittel 0,89911.

Es beobachtete früher
Mitscherlich: 0,85 für 19°; d. i. reducirt: 0,868 bei 0°.

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum des Benzols:
bei 0° 86,752 (für A. G. H=1) od. 1084,4 (für A. G. O=100)
bei 80 ,4 96,037 - - - - - - - 1200,5 - - - - - - -

Ameisensäure (Ameisensäurehydrat; $C_2H_2O_4$).

84) Ich bereitete reines ameisensaures Bleioxyd durch Sättigen von wäſsriger Ameisensäure mit kohlensaurem Bleioxyd, Ausziehen mit heiſsem Wasser, heiſses Fltriren und auskrystallisiren lassen. Dieses krystallisirte ameisensaure Bleioxyd trocknete ich fein gepulvert und im luftverdünnten Raum bei 100°. In einer Glasröhre, welche mit einem Kühlapparat in Verbindung stand, wurde es dann durch trocknes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die gebildete Ameisensäure durch möglichst gelinde Wärme in die Vorlage übergetrieben. Die übergegangene Flüssigkeit war nicht ganz klar, und roch stark nach Schwefelwasserstoff. Bei der Rectification kam sie bei 96° in's Sieden, der Siedpunkt stieg allmälig bis 105°, wo er sich sehr constant er-

hielt; auch im Dampf zeigte dann das Thermometer 105°. Das so erhaltene Destillat kam bei 96° in's Sieden, der Siedepunkt stieg rasch bis etwa 100°, und schien auf den ersten Blick hier constant zu werden, aber bei fortdauernder Destillation stieg er noch langsam, allmälig bis 104°,5, wo er völlig constant wurde; auch als das Thermometer mit der Kugel sich im Dampf befand, zeigte es diese Temperatur (bei allen diesen Beobachtungen befand sich Platinblech in der Flüssigkeit; die Temperaturangaben sind nicht corrigirt für die herausragende Thermometerröhre, noch für den von 760^{mm} abweichenden Barometerstand).

Was jetzt bei dem constanten Siedepunkt 104°,5 überging, wurde besonders aufgefangen und zu den nachstehenden Versuchen verwandt. 0,4467 dieser Flüssigkeit gaben mir bei der Analyse 0,4170 Kohlensäure und 0,1952 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_2H_2O_4$
Kohlenstoff	25,46	26,09
Wasserstoff	4,85	4,35
Sauerstoff	69,69	69,56.

85) Bei der Siedepunktsbestimmung zeigte Thermometer 6:

		corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760^{mm} B. St.
sowohl mit der Kugel in der Flüssigkeit, als im Dampf	104°,5	105,4	105,3.

Der (corr.) B. St. war nämlich 763^{mm},9. Nach diesen Versuchen ist der Siedepunkt der Ameisensäure für 760^{mm} 105°,3. Davon weichen die früheren Angaben ziemlich ab; nach Liebig ist der Siedepunkt 98,5 für 753^{mm} (uncorr.) B. St., nach Bineau 100°. Diese Zahlen stimmen mit meinen Beobachtungen in sofern überein, als auch nach diesen der Siedepunkt hier constant zu werden *schien*, aber er war es keineswegs. — Eine Mischung von 1 At. Säure und 1 Wasser ($C_2H_4O_6$) zeigt, nach Liebig, den Siedepunkt 106°, also nahe denjenigen, welchen ich $C_2H_2O_4$ beobachtete, aber die Zusammensetzung dieser Mischung ist eine ganz andere, als die von mir in der Analyse gefun-

dene ($C_2H_3O_5$ enthält 21,82 Kohlenstoff, 5,45 Wasserstoff, 72,73 Sauerstoff).

86) Die Ausdehnung der Ameisensäure habe ich in zwei Versuchsreihen bestimmt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer *F*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	5°,4	3705,5		8	45°,1	3853,1	+
2	9 ,8	3721,0		9	65 ,2	3934,0	−
3	13 ,1	3732,7		10	65 ,8	3936,3	+
4	14 ,3	3736,9		11	70 ,1	3954,2	−
5	43 ,2	3845,9	−	12	70 ,8	3957,3	+
6	43 ,5	3846,5	+	13	71 ,7	3960,9	+
7	45 ,0	3852,3	−				

Mit einer kleineren Quantität Ameisensäure wurde weiter beobachtet:

14	65°,3	3733,3	−	19	94°,6	3854,9	−
15	70 ,7	3754,2	−	20	95 ,6	3858,1	+
16	73 ,2	3765,0	−	21	99 ,2	3874,7	−
17	74 ,9	3771,4	+	22	100 ,4	3879,3	+
18	76 ,1	3776,6	+	23	102 ,8	3890,5	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 19, 15 und 21, 16 und 21, 17 und 20, 18 und 22, und 18 und 23, so findet man für das scheinbare Volum der Ameisensäure in Dilatometer *F* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3686,1 + 3,5277\, t + 0,0029741\, t^2 + 0,000018195\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0,00095702\, t + 0,00000080682\, t^2 + 0,0000000049361\, t^3 \quad (1)$$

(*Lgg.* 0,98092 − 4 0,90678 − 7 0,69339 − 9).

Die Resultate dieser Formel, in gleicher Weise wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.		Scheinbares Volum berechn.
1	5°,4	1,00526		1,00519	8	45°,1	1,04531	+	1,04525
2	9 ,8	1,00947		1,00946	9	65 ,2	1,06725	−	1,06720
3	13 ,1	1,01264		1,01269	10	65 ,8	1,06788	+	1,06787
4	14 ,3	1,01378		1,01386	11	70 ,1	1,07273	−	1,07275
5	43 ,2	1,04335	−	1,04327	12	70 ,8	1,07357	+	1,07355
6	43 ,5	1,04351	+	1,04357	13	71 ,7	1,07455	+	1,07459
7	45 ,0	1,04509	−	1,04515					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
14 (—) und 19 (—)	65°,3 und 94°,6	1,06730	1,10206	1,10193
15 (—) - 21 (—)	70 ,7 - 99 ,2	1,07343	1,10788	1,10770
16 (—) - 21 (—)	73 ,2 - 99 ,2	1,07631	1,10767	1,10770
17 (+) - 20 (+)	74 ,9 - 95 ,6	1,07828	1,10307	1,10317
18 (+) - 22 (+)	76 ,1 - 100 ,4	1,07968	1,10904	1.10921
18 (+) - 23 (+)	76 ,1 - 102 ,8	1,07968	1,11224	1,11227

87) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer *B*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	5°,6	3566,8		9	42°,2	3697,4	—
2	10 ,0	3581,6		10	43 ,2	3701,5	+
3	12 ,9	3591,2		11	62 ,3	3775,2	—
4	13 ,2	3592,3		12	65 ,2	3785,3	—
5	14 ,5	3596,9		13	65 ,5	3786,5	+
6	37 ,8	3680,7	—	14	65 ,5	3786,8	+
7	38 ,1	3682,5	—	15	66 ,7	3791,9	+
8	39 ,9	3688,8	+				

Mit einer kleineren Quantität Ameisensäure wurde weiter beobachtet:

16	62°,7	3609,2	—	22	95°,6	3739,8	—
17	64 ,3	3614,3	—	23	96 ,4	3742,4	+
18	64 ,4	3614,9	+	24	101 ,4	3765,0	—
19	70 ,3	3638,1	—	25	102 ,4	3768,7	—
20	70 ,8	3639,5	+	26	103 ,2	3772,2	+
21	73 ,5	3649,6	+	27	103 ,5	3773,3	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15, und aus den Combinationen 16 und 22, 17 und 24, 18 und 23, 19 und 25, 20 und 26, und 21 und 27, so findet man für das scheinbare Volum der Ameisensäure in Dilatometer *B* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3546{,}5 + 3{,}47205\, t + 0{,}0014033\, t^2 + 0{,}000024699\, t^3$$

oder das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00097902\, t + 0{,}00000039568\, t^2 + 0{,}0000000069645\, t^3 \quad (2)$$

(*Lgg.* 0,99079 — 4 0,59735 — 7 0,84289 — 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	5°,6	1,00572		1,00549	9	42°,2	1,04255	—	1,04253
2	10 ,0	1,00990		1,00984	10	43 ,2	1,04370	+	1,04359
3	12 ,9	1,01260		1,01271	11	62 ,3	1,06449	—	1,06421
4	13 ,2	1,01291		1,01300	12	65 ,2	1,06733	—	1,06744
5	14 ,5	1,01421		1,01430	13	65 ,5	1,06767	+	1,06779
6	37 ,8	1,03784	—	1,03796	14	65 ,5	1,06776	+	1,06779
7	38 ,1	1,03835	—	1,03827	15	66 ,7	1,06919	+	1,06913
8	39 ,9	1,04012	+	1,04013					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechnet
16 (—) und 22 (—)	62°,7 und 95°,6	1,06466	1,10318	1,10330
17 (—) - 24 (—)	64 ,3 - 101 ,4	1,06644	1,11090	1,11060
18 (+) - 23 (+)	64 ,4 - 96 ,4	1,06655	1,10417	1,10430
19 (—) - 25 (—)	70 ,3 - 102 ,4	1,07321	1,11174	1,11188
20 (+) - 26 (+)	70 ,8 - 103 ,2	1,07376	1,11291	1,11289
21 (+) - 27 (+)	73 ,5 - 103 ,5	1,07687	1,11337	1,11329

88) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*, giebt für das wahre Volum der Ameisensäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}00098083\,t + 0{,}00000082961\,t^2 + 0{,}0000000049553\,t^3 \quad \text{(I)}$$

($Lgg.$ 0,99159 — 4   0,91887 — 7   0,69507 — 9).

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*:

$$V = 1 + 0{,}00100455\,t + 0{,}00000042067\,t^2 + 0{,}0000000069746\,t^3 \quad \text{(II)}$$

($Lgg.$ 0,00197 — 3   0,62394 — 7   0,84352 — 9)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00099269\,t + 0{,}00000062514\,t^2 + 0{,}0000000059650\,t^3 \quad \text{(III)}$$

($Lgg.$ 0,99682 — 4   0,79598 — 7   0,77561 — 9).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der zwei Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für die Ameisensäure:

Temp.	Wahres Volum. I.	Wahres Volum. II.	Wahres Volum. III (Mitt.)	Temp.	Wahres Volum I.	Wahres Volum II.	Wahres Volum III (Mitt.).
0°	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,01999	1,02032	1,02016
5	1,00492	1,00503	1,00497	25	1,02512	1,02548	1,02530
10	1,00990	1,01010	1,01000	30	1,03030	1,03071	1,03050
15	1,01491	1,01518	1,01505	35	1,03556	1,03598	1,03577

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
40°	1,04088	1,04130	1,04109	75°	1,08032	1,08065	1,08048
45	1,04627	1,04669	1,04648	80	1,08632	1,08662	1,08647
50	1,05173	1,05215	1,05194	85	1,09240	1,09271	1,09255
55	1,05727	1,05768	1,05748	90	1,09860	1,09890	1,09875
60	1,06291	1,06328	1,06310	95	1,10492	1,10521	1,10507
65	1,06862	1,06899	1,06880	100	1,11134	1,11163	1,11148
70	1,07443	1,07476	1,07460	105	1,11788	1,11819	1,11803

89) Das specifische Gewicht der Ameisensäure fand ich:

mit App. I: 1,2068 für 13°,7
- - II: 1,2066 - -

Im Mittel 1,2067 für 13°,7; d. i. reduc.: 1,2227 für 0°.

Früher beobachtete
Liebig: 1,2353 für 12°; d. i. reducirt: 1,2498 für 0°.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum der Ameisensäure

bei 0°: 37,623 (für A. G. H=1) od. 470,29 (für A.G. O=100)
- 105°,3: 41,830 - - - - - - - 522,89 - - - - -

Essigsäure (Essigsäurehydrat; $C_4H_4O_4$).

90) Concentrirte Essigsäure bereitete ich theils durch Destillation von entwässertem Bleizucker mit geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali, theils durch Destillation von entwässertem Bleizucker mit abgerauchter Schwefelsäure. Die so erhaltene Essigsäure wurde rectificirt, und das erste Drittheil des Destillats, welches Aceton enthalten konnte, besonders aufgefangen. Was nachher überging wurde, zur völligen Befreiung von schwefliger Säure, mit Bleisuperoxyd digerirt und abdestillirt, das Destillat zu noch stärkerer Concentration mit entwässertem schwefelsaurem Natron digerirt, davon abgegossen und nochmals rectificirt. Die jetzt erhaltene Flüssigkeit wurde in der Kälte krystallisiren lassen, das Flüssigbleibende abgegossen, und diefs öfters wiederholt. Was zuletzt krystallisirt blieb, gab geschmolzen die im Nachstehenden untersuchte Säure.

Digitized by Google

0,4322 derselben gaben mir bei der Analyse 0,2667 Wasser, die Kohlensäurebestimmung ging durch Ueberspritzen von Kali verloren. 0,4443 gaben bei einer zweiten Analyse 0,6396 Kohlensäure und 0,2691 Wasser; d. i.:

		Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_4O_4$.
Kohlenstoff		39,26	40,00
Wasserstoff	6,85	6,73	6,67
Sauerstoff		54,01	53,33.

91) Die Angaben über den Siedepunkt der Essigsäure sind sich sehr widersprechend; nach Mollerat liegt er unter 100°, nach Mitscherlich bei 114°, nach Dumas bei 120°. Es scheint, dafs ein sehr kleiner Wassergehalt von sehr grofsem Einflufs auf den Siedepunkt ist. Bei Versuchen mit der beschriebenen Säure zeigte Thermometer 6 (die Kugel tauchte zuerst etwa ½ Zoll tief in die Flüssigkeit, die sich allmälig durch Abdestilliren verringerte; [corr.] B.St. 750mm,0):

		corr. f. d. Scala.	reduc. auf 760mm B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit schwankend zwischen aber in dem Maafse steigend, als Flüssigkeit abdunstete.	111°,8 bis 112,2	112,7 bis 113,1	113,1 bis 113,5
mit der Kugel im Dampf, bei der ersten Ablesung	112,6	113,5	113,9
allmälig steigend bis wo es sich ziemlich constant hielt.	116.0	116,9	117,3.

Nach diesen Beobachtungen wäre der Siedepunkt der Essigsäure für 760mm B.St. 117°,3.

92) Die Ausdehnung der Essigsäure habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

Digitized

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *F*:

No.	Temp.	Scheinbares Volum.		No.	Temp.	Scheinbares Volum.	
1	17°,7	3709,8		8	65°,3	3900,4	+
2	17 ,8	3710,6		9	66 ,7	3907,5	−
3	24 ,2	3734,8		10	73 ,7	3938,0	−
4	24 ,7	3736,7		11	76 ,0	3947,0	+
5	39 ,2	3793,8	−	12	76 ,6	3949,5	+
6	45 ,8	3819,3	+	13	78 ,9	3960,1	+
7	49 ,7	3835,8	−				

Mit einer kleineren Quantität Essigsäure wurde weiter beobachtet:

14	55°,0	3765,3	−	18	88°,1	3905,8	+
15	60 ,6	3788,3	−	19	90 ,1	3916,1	−
16	65 ,8	3808,8	+	20	94 ,3	3936,0	−
17	73 ,5	3842,1	+	21	100 ,5	3963,9	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 19, 15 und 20, 16 und 18, und 17 und 21, so findet man für die scheinbare Ausdehnung der Essigsäure in Dilatometer *F* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3642{,}1 + 3{,}8309\,t - 0{,}0006335\,t^2 + 0{,}000040594\,t^3$$

oder das Volum bei $0^0 = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}0010518\,t - 0{,}00000017394\,t^2 + 0{,}000000011146\,t^3 \quad (1)$$

(*Lgg.* 0,02194 − 3   0,24040 − 7   0,04711 − 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn.			beob.		berechn.
1	17°,7	1,01859		1,01863	8	65°,3	1,07092	+	1,07104
2	17 ,8	1,01881		1,01872	9	66 ,7	1,07287	−	1,07270
3	24 ,2	1,02548		1,02551	10	73 ,7	1,08124	−	1,08104
4	24 ,7	1,02597		1,02604	11	76 ,0	1,08372	+	1,08383
5	39 ,2	1,04165	−	1,04163	12	76 ,6	1,08440	+	1,08456
6	45 ,8	1,04865	+	1,04888	13	78 ,9	1,08731	+	1,08739
7	49 ,7	1,05318	−	1,05322					

Digitized by Google

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
14 (—) und 19 (—)	55°,0 und 90°,1	1,05917	1,10159	1,10169
15 (—) - 20 (—)	60 ,6 - 94 ,3	1,06558	1,10713	1,10699
16 (+) - 18 (+)	65 ,8 - 88 ,1	1,07164	1,09893	1,09894
17 (+) - 21 (+)	73 ,5 - 100 ,5	1,08080	1,11506	1,11526

93) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer *B*.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
1	17°,7	3568,8		7	63°,1	3742,3	+
2	20 ,8	3580,7		8	65 ,7	3755,4	—
3	24 ,6	3594,2		9	70 ,9	3777,8	—
4	38 ,5	3646,9	—	10	72 ,6	3782,2	+
5	44 ,1	3666,9	+	11	74 ,2	3789,0	+
6	57 ,3	3721,5	—				

Mit einer kleineren Quantität Essigsäure wurde weiter beobachtet:

12	79°,4	3580,5	—	17	94°,4	3645,6	—
13	81 ,1	3588,1	+	18	99 ,5	3665,6	+
14	85 ,2	3606,1	—	19	101 ,0	3674,9	—
15	87 ,9	3617,8	—	20	108 ,7	3707,3	+
16	93 ,5	3638,0	+		109 ,6	3712,2	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 7, aus 8 bis 11, und aus den Combinationen 12 und 17, 13 und 18, 14 und 19, 15 und 20, und 16 und 21, so findet man für das scheinbare Volum der Essigsäure in Dilatometer *B* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3505,6 + 3,5509\,t + 0,0017160\,t^2 + 0,000028509\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0,00101293\,t + 0,00000048951\,t^2 + 0,0000000081326\,t^3 \quad (2)$$

$$(Lgg. \quad 0,00558 - 3 \qquad 0,68976 - 7 \qquad 0,91023 - 9).$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

Digitized by Google

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn.			beob.		berechn.
1	17°,7	1,01803		1,01813	7	63°,1	1,06752	+	1,06791
2	20 ,8	1,02142		1,02135	8	65 ,7	1,07126	−	1,07097
3	24 ,6	1,02527		1,02534	9	70 ,9	1,07765	−	1,07718
4	38 ,5	1,04031		1,04019	10	72 ,6	1,07890	+	1,07923
5	44 ,1	1,04601		1,04632	11	74 ,2	1,08084	+	1,08118
6	57 ,3	1,06159	—	1,06118					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
12 (−) und 17 (−)	79,4 und 94,4	1,08759	1,10736	1,10682
13 (+) - 18 (+)	81,1 - 99,5	1,08971	1,11325	1,11365
14 (−) - 19 (−)	85,2 - 101,0	1,09488	1,11577	1,11567
15 (−) - 20 (+)	87,9 - 108,7	1,09832	1,12549	1,12634
16 (+) - 21 (+)	93,5 - 109,6	1,10564	1,12819	1,12761

94) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*, giebt für das wahre Volum der Essigsäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}00107560\,t - 0{,}00000014890\,t^2 + 0{,}000000011142\,t^3 \quad \text{(I)}$$
(*Lgg*. 0,03165 — 3 0,17289 — 7 0,04697 — 8).

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*:

$$V = 1 + 0{,}00103846\,t + 0{,}00000051537\,t^2 + 0{,}0000000081451\,t^3 \quad \text{(II)}$$
(*Lgg*. 0,01639 — 3 0,71212 — 7 0,91089 — 9)

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00105703\,t + 0{,}00000018323\,t^2 + 0{,}0000000096435\,t^3 \quad \text{(III)}$$
(*Lgg*. 0,02408 — 3 0,26300 — 7 0,98423 — 9).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für die Essigsäure:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	35°	1,03795	1,03733	1,03764
5	1,00538	1,00520	1,00529	40	1,04349	1,04288	1,04319
10	1,01076	1,01044	1,01060	45	1,04911	1,04851	1,04881
15	1,01614	1,01563	1,01588	50	1,05480	1,05423	1,05451
20	1,02154	1,02105	1,02129	55	1,06056	1,06003	1,06030
25	1,02697	1,02641	1,02669	60	1,06641	1,06593	1,06617
30	1,03244	1,03183	1,03213	65	1,07234	1,07192	1,07213

Digitized by Google

Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)	Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)
70°	1,07838	1,07801	1,07820	100°	1,11721	1,11714	1,11717
75	1,08453	1,08422	1,08438	105	1,12420	1,12415	1,12417
80	1,09080	1,09055	1,09067	110	1,13135	1,13131	1,13133
85	1,09719	1,09699	1,09709	115	1,13867	1,13863	1,13865
90	1,10371	1,10357	1,10364	120	1,14618	1,14610	1,14614
95	1,11039	1,11028	1,11033				

95) Das specifische Gewicht der Essigsäure fand ich:

mit App. I 1,0619 für 17°,0
 - - II 1,0620 - -

Im Mittel 1,06195 für 17°,0; d. i. reducirt: 1,08005 für 0°.

Früher fand:

Mollerat: 1,063 für 16°; d. i. reducirt: 1,0801 für 0°
Mohr: 1,0635 - 15 ; - - - 1,0796 - -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum der Essigsäure:

bei 0° 55,554 (für A. G. H=1) od. 694,42 (A. G. O=100)
bei 117°,3 63,447 - - - - - - - 793,08 - - - - -

Buttersäure (Buttersäurehydrat; $C_8 H_8 O_4$).

96) Die zu den nachstehenden Versuchen angewandte Buttersäure war nach Pelouze und Gélis Methode künstlich dargestellt. Die so erhaltene rohe wäfsrige Buttersäure wurde rectificirt; der Siedepunkt (das Thermometer tauchte mit der Kugel in die Flüssigkeit, Platinblech war zugegen) stieg schnell bis 155°,5, wo er sich sehr annähernd constant hielt. Was jetzt überging, wurde besonders aufgefangen. Als die Kugel des Thermometers noch halb mit Flüssigkeit überdeckt war, zeigte es noch 155°,5; als die Kugel sich ganz im Dampf befand, und nur noch sehr wenig Flüssigkeit in dem Destillationsgefäfse war, zeigte es 159,5; doch konnte hier eine Einwirkung der heifsen Gefäfswände stattfinden. Der Rückstand an Flüssigkeit färbte sich bei dieser Temperatur bräunlich (die vorstehenden Temperaturangaben sind nicht corrigirt, weder in Beziehung auf die

Digitized by Google

herausragende Thermometerröhre, noch auf den von 760mm abweichenden B.St.).

0,2548 des bei constantem Siedepunkt Uebergegangenen gaben mir bei der Analyse 0,4973 Kohlensäure und 0,2065 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_8 H_8 O_4$.
Kohlenstoff	53,23	54,55
Wasserstoff	9,01	9,09
Sauerstoff	37,76	36,36.

97) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corr.) B.St. 733mm, zeigte Thermometer 8:

		corr. f. d. Scala	reduc. auf 760mm B St
mit der Kugel in der Flüssigkeit, zuerst	151°,2	154,3	155,3
allmälig steigend bis	152 ,9	156,0	157,0

wo es sehr constant blieb. Denselben Stand zeigte das Thermometer auch noch mit der Kugel im Dampf, und es folgt also aus diesen Beobachtungen der Siedepunkt der Buttersäure für 760mm B.St. zu 157°,0.

Pelouze und Gélis geben an, die Buttersäure siede *gegen* 164°. Vorher sagen sie, der fast constante Siedepunkt einer Mischung von Buttersäure mit Chlorcalcium und buttersaurem Kalk und etwas Farbstoff sey 164°, wenn die concentrirte Buttersäure überdestillire. Der letztere Siedepunkt ist wohl, je nach der Quantität und Qualität der Beimengungen, sehr variabel; darauf, daſs die Angabe für den Siedepunkt der reinen Buttersäure eine nur annähernde seyn könne, habe ich schon früher aufmerksam gemacht; eine reine Flüssigkeit hat nicht gleichen Siedepunkt mit einer solchen, die jene Salze aufgelöst enthält.

98) Die Ausdehnung der Buttersäure habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *F.*

Digitized by Google

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
1	12°,1	3702,5		8	51°,3	3855,9	−
2	16 ,0	3717,3		9	51 ,9	3858,4	+
3	17 ,8	3723,8		10	71 ,2	3940,2	−
4	22 ,3	3741,4		11	73 ,0	3946,9	+
5	42 ,8	3821,0	−	12	74 ,0	3952,1	−
6	48 ,1	3843,1	−	13	75 ,3	3957,2	+
7	48 ,7	3845,3	+	14	77 ,4	3966,3	+

Mit einer kleineren Quantität Buttersäure wurde dann weiter beobachtet:

15	94°,5	3726,3	−	19	132°,7	3901,5	−
16	98 ,1	3742,0	−	20	138 ,6	3930,3	+
17	98 ,6	3744,1	+	21	138 ,9	3933,1	−
18	99 ,2	3746,2	+	22	141 ,9	3947,3	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus 10 bis 14, und aus den Combinationen 15 und 19, 16 und 21, 17 und 20, und 18 und 22, so findet man für das scheinbare Volum der Buttersäure in Dilatometer *F* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3657{,}2 + 3{,}7094\,t + 0{,}0022272\,t^2 + 0{,}000019541\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}0010143\,t + 0{,}00000060900\,t^2 + 0{,}0000000053433\,t^3 \quad (1)$$

(*Lgg.* 0,00616 − 3 0,78462 − 7 0,72781 − 9)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.		Scheinbares Volum berechn.
1	12°,1	1,01239		1,01237	8	51°,3	1,05433	−	1,05435
2	16 ,0	1,01643		1,01641	9	51 ,9	1,05501	+	1,05503
3	17 ,8	1,01821		1,01827	10	71 ,2	1,07738	−	1,07724
4	22 ,3	1,02302		1,02298	11	73 ,0	1,07921	+	1,07937
5	42 ,8	1,04479	−	1,04495	12	74 ,0	1,08063	−	1,08056
6	48 ,1	1,05083	−	1,05079	13	75 ,3	1,08203	+	1,08210
7	48 ,7	1,05143	+	1,05146	14	77 ,4	1,08452	+	1,08464

Es verhalten sich die scheinbare Volume:

No.	bei	wie	zu beobachtet	zu berechnet.
15 (−) und 19 (−)	94°,5 und 132°,7	1,10580	1,15779	1,15780
16 (−) - 21 (−)	98 ,1 - 138 ,9	1,11040	1,16711	1,16695
17 (+) - 20 (+)	98 ,6 - 138 ,6	1,11105	1,16639	1,16651
18 (+) - 22 (+)	99 ,2 - 141 ,9	1,11183	1,17151	1,17146

Digitized by Google

99) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer *G*.

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	15°,9	3906,4		7	50°,8	4051,0	+
2	17 ,7	3913,3		8	69 ,9	4135,8	−
3	22 ,1	3931,5		9	70 ,7	4138,3	+
4	46 ,5	4032,8	−	11	76 ,1	4164,1	−
5	49 ,6	4046,3	−	11	77 ,6	4170,3	+
6	50 ,4	4049,4	+	12	78 ,6	4175,2	+

Mit einer kleineren Quantität Buttersäure wurde weiter beobachtet:

13	83°,5	3922,5	−	17	131°,0	4146,8	+
14	84 ,9	3928,6	+	18	134 ,0	4163,5	−
15	88 ,1	3941,5	+	19	136 ,1	4174,5	+
16	129 ,2	4138,1	−				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 7, aus 8 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 16, 14 und 17, 13 und 18, und 15 und 19, so findet man für die scheinbare Ausdehnung der Buttersäure in Dilatometer *G* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3842{,}8 + 3{,}9567\, t + 0{,}0017928\, t^2 + 0{,}000021025\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00102964\, t + 0{,}00000046653\, t^2 + 0{,}0000000054711\, t^3 \quad (2)$$

(*Lgg.* 0,01269 — 3   0,66888 — 7   0,73808 — 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn.			beob.		berechn.
1	15°,9	1,01655		1,01651	7	50°,8	1,05418	+	1,05423
2	17 ,7	1,01835		1,01840	8	69 ,9	1,07625	−	1,07607
3	22 ,1	1,02308		1,02305	9	70 ,7	1,07690	+	1,07706
4	46 ,5	1,04944	−	1,04944	10	76 ,1	1,08361	−	1,08347
5	49 ,6	1,05296	−	1,05289	11	77 ,6	1,08522	+	1,08527
6	50 ,4	1,05376	+	1,05378	12	78 ,6	1,08650	+	1,08647

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.

Digitized by Google

No.	bei	wie	zu beobachtet	zu berechnet.
13 (−) und 16 (−)	83°,5 und 129°,2	1,09242	1,15246	1,15262
14 (+) - 17 (+)	84 ,9 - 131 ,0	1,09413	1,15490	1,15519
13 (−) - 18 (−)	83 ,5 - 134 ,0	1,09242	1,15954	1,15951
15 (+) - 19 (+)	88 ,1 - 136 ,1	1,09807	1,16298	1,16256

100) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*, giebt für das wahre Volum der Buttersäure den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}0010381\,t + 0{,}00000063315\,t^2 + 0{,}0000000053578\,t^3 \quad \text{(I)}$$
$$(\text{Lgg.}\quad 0{,}01624-3 \qquad 0{,}80150-7 \qquad 0{,}72898-9)$$

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*:

$$V = 1 + 0{,}00105412\,t + 0{,}00000049174\,t^2 + 0{,}0000000054825\,t^3 \quad \text{(II)}$$
$$(\text{Lgg.}\quad 0{,}02289-3 \qquad 0{,}69174-7 \qquad 0{,}73898-9).$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}0010461\,t + 0{,}00000056244\,t^2 + 0{,}0000000054201\,t^3 \quad \text{(III)}$$
$$(\text{Lgg.}\quad 0{,}01957-3 \qquad 0{,}75008-7 \qquad 0{,}73401-9).$$

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum der Buttersäure:

Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mittel)	Temperat.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	85°	1,09610	1,09652	1,09631
5	1,00521	1,00528	1,00525	90	1,10247	1,10285	1,10266
10	1,01045	1,01060	1,01052	95	1,10892	1,10928	1,10910
15	1,01573	1,01594	1,01583	100	1,11550	1,11581	1,11565
20	1,02105	1,02129	1,02117	105	1,12218	1,12245	1,12231
25	1,02643	1,02675	1,02659	110	1,12898	1,12920	1,12909
30	1,03185	1,03221	1,03203	115	1,13590	1,13607	1,13598
35	1,03734	1,03773	1,03754	120	1,14295	1,14304	1,14299
40	1,04287	1,04330	1,04309	125	1,15011	1,15015	1,15013
45	1,04848	1,04894	1,04871	130	1,15742	1,15739	1,15741
50	1,05416	1,05463	1,05439	135	1,16486	1,16476	1,16481
55	1,05989	1,06038	1,06013	140	1,17244	1,17226	1,17235
60	1,06573	1,06620	1,06596	145	1,18016	1,17990	1,18003
65	1,07163	1,07211	1,07187	150	1,18804	1,18768	1,18786
70	1,07761	1,07808	1,07785	155	1,19606	1,19562	1,19584
75	1,08368	1,08414	1,08391	160	1,20426	1,20371	1,20399
80	1,08984	1,09029	1,09007				

101) Das specifische Gewicht der Buttersäure fand ich (vergl. 26):

Digitized by

mit App. II	nach älterer Bestimmung	0,9728	für 15°,0	
- - II	- neuerer -	0,9750	- - -	
- - III		0,9740	- - -	

Im Mittel 0,9739 für 15°,0; d. i. reducirt 0,98862 für 0°.

Es fanden früher

Chevreul:	0,9675	für 25°;	d. i. red.:	0,9906	für 0°
Pelouze u. Gélis:	0,963	- 15 ;	- - -	0,9775	- -

Nach meiner Bestimmung des spec. Gewichts und der Ausdehnung ist das spec. Volum der Buttersäure:

bei 0°	89,012	(für A. G. H=1) od.	1112,65	(für A. G. O=100)
bei 157,0	106,74	- - - - - - -	1334,2	- - - - - - -

Ameisenholzäther (Ameisensaures Methyloxyd; $C_4 H_4 O_4$).

102) Ameisenholzäther bereitete ich durch Destillation von 2 Gewichtstheilen ameisensauren Natrons mit einer Mischung aus 3 Schwefelsäurehydrat und 1,5 starken, reinen Holzgeistes; der auf dem Destillat schwimmende Aether wurde mit Kalkmilch gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgegossen und rectificirt. Die vom Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei 33°,2 in's Sieden; sie kochte vom Platinblech aus, und der Siedepunkt stieg allmälig bis 34°,2; die Flüssigkeit trübte sich, in dem Maafse als sie mehr eingeengt wurde, durch Abscheidung einer Chlorcalciumverbindung. Ich unterbrach jetzt die Destillation, liefs abkühlen, setzte eine neue Quantität der vom Chlorcalcium abgegossenen Flüssigkeit hinzu, und erhitzte wieder. Jetzt leitete das in der Flüssigkeit gebliebene Platinblech nicht mehr das Kochen ein; die Flüssigkeit siedete stofsend, und liefs sich oft selbst bis 41° erhitzen, ohne dafs Dampfbildung stattfand. Als frisches, reines Platinblech hineingethan wurde, ging das Sieden wieder von diesem aus bei 34°,4 ruhig vor sich. (Diese Temperaturangaben sind nicht corrigirt; die Thermometerkugel tauchte immer in die Flüssigkeit.)

Digitized by Google

Von 0,6388 des Destillats [1]) erhielt ich bei der Analyse 0,9425 Kohlensäure und 0,3930 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_4H_4O_4$.
Kohlenstoff	40,24	40,00
Wasserstoff	6,83	6,67
Sauerstoff	52,93	53,33.

103) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrigirt) B. St. 741^{mm},3, zeigte Thermometer 6:

		Reduc. auf 760^{mm} B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, im Anfang des Siedens	33°,1	33°,8
allmälig steigend, als fast Alles überdestillirt war	33 ,5	34 ,2
mit der Kugel im Dampf, sehr constant	32 ,7	33 ,4.

Eine Correction für die herausragende Thermometerröhre war nicht nöthig.

Nach diesen Beobachtungen ist also der Siedepunkt des Ameisenholzäthers für 760^{mm} B. St. 33°,4. — Dumas und Péligot geben ihn zu 36° bis 38° an.

104) Die Ausdehnung des Ameisenholzäthers bestimmte ich in zwei Versuchsreihen:

Erste Versuchsreihe. Thermometer 2 und Dilatometer *B*:

1) Ich unterlasse es, bei jeder einzelnen Aetherart etwas über ihre äufseren Eigenschaften zu sagen, da sie alle, eine wie die andere, neutrale (was stets besonders constatirt wurde), leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch sind, und da diese Angaben keine distinctiven Kennzeichen enthalten. Der Geruch ist schwer bestimmt zu charakterisiren, und Verschiedene würden ihn wohl oft verschieden angeben (Buttersäureäther riecht dem Einen wie alter Käs, dem Andern wie Ananas); so fand ich z. B. den Geruch des Ameisenholzäthers nicht an den des Essigäthers (wie angegeben wird) erinnernd, sondern an den eigenthümlichen Geruch, den ich mehrmals an Holzgeist wahrnahm, wenn er zur Reinigung aus der Chlorcalciumverbindung abgeschieden und ehe er über Aetzkalk rectificirt war.

Digitized by Google

No.	Temp.	Scheinb. Vol.	No.	Temp.	Scheinb. Vol.
1	0°,0	3593,0	7	20°,4	3697,5
2	1 ,8	3601,2	8	24 ,2	3717,8
3	5 ,9	3622,3	9	25 ,2	3724,0
4	8 ,6	3635,7	10	26 ,9	3733,8
5	13 ,1	3658,9	11	28 ,3	3741,3
6	15 ,9	3673,5	12	30 ,7	3755,3

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 bis 9, und aus 10 bis 12, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Ameisenholzäthers in Dilatometer *B* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3592{,}6 + 5{,}0068\,t - 0{,}0009410\,t^2 + 0{,}0003479\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}0013936\,t - 0{,}00000026192\,t^2 + 0{,}000000096835\,t^3 \qquad (1)$$

(*Lgg.* 0,14414 — 3 0,41817 — 7 0,98603 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00010	1,00000	7	20°,4	1,02919	1,02914
2	1 ,8	1,00238	1,00251	8	24 ,2	1,03484	1,03495
3	5 ,9	1,00826	1,00824	9	25 ,2	1,03656	1,03650
4	8 ,6	1,01198	1,01202	10	26 ,9	1,03929	1,03918
5	13 ,1	1,01844	1,01843	11	28 ,3	1,04138	1,04142
6	15 ,9	1,02251	1,02248	12	30 ,7	1,04528	1,04533

105) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 3 und Dilatometer *D*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.	No.	Temp.	Scheinb. Volum.
1	0°,0	4700,5	7	20°,5	4838,2
2	1 ,7	4710,6	8	24 ,0	4863,7
3	5 ,5	4735,2	9	25 ,2	4872,8
4	8 ,6	4756,7	11	26 ,8	4884,0
5	13 ,4	4788,4	11	28 ,5	4895,8
6	15 ,9	4806,6	12	30 ,9	4914,8

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 9, aus 7 bis 9 und aus 10 bis 12, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Ameisenholzäthers in Dilatometer *D* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 4699{,}8 + 6{,}4337\,t + 0{,}017018\,t^2 - 0{,}00002358\,t^3$$

Digitized by Google

'er, das Volum bei $0^{\circ} = 1$ gesetzt:

$$ = 1 + 0{,}00136894\,t + 0{,}0000036210\,t^2 - 0{,}0000000050173\,t^3 \quad (2)$$
Lgg. 0,13638 — 3   0,55883 — 6   0,70047 — 9).

'ie Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beob-
ıgen verglichen, sind:

	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00015	1,00000	7	20°,5	1,02945	1,02954
2	1 ,7	1,00230	1,00234	8	21 ,0	1,03187	1,03487
3	5 ,5	1,00753	1,00764	9	25 ,2	1,03681	1,03672
4	8 ,6	1,01211	1,01204	10	26 ,8	1,03919	1,03919
5	13 ,4	1,01885	1,01898	11	28 ,5	1,04170	1,04183
6	15 ,9	1,02272	1,02266	12	30 ,9	1,04575	1,04561

106) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*, giebt für das wahre Volum des Ameisenholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}0014191\,t - 0{,}00000022635\,t^2 + 0{,}000000096828\,t^3 \quad (\mathrm{I})$$
(*Lgg.* 0,15201 — 3   0,35478 — 7   0,98600 — 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *D*:

$$V = 1 + 0{,}00139191\,t + 0{,}0000036525\,t^2 - 0{,}0000000049341\,t^3 \quad (\mathrm{II})$$
(*Lgg.* 0,14361 — 3   0,56259 — 6   0,69321 — 9).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}0014055\,t + 0{,}0000017131\,t^2 + 0{,}000000045947\,t^3 \quad (\mathrm{III})$$
(*Lgg.* 0,14784 — 3   0,23379 — 6   0,66226 — 8).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Ameisenholzäther:

Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)	Temp.	Wahres Volum I.	II.	III (Mitt.).
0°	1,00000	1,00000	1,00000	20°	1,02906	1,02926	1,02916
5	1,00710	1,00705	1,00707	25	1,03685	1,03700	1,03692
10	1,01427	1,01429	1,01428	30	1,04498	1,04492	1,04495
15	1,02157	1,02168	1,02162	35	1,05354	1,05298	1,05326

107) Das spec. Gewicht des Ameisenholzäthers fand ich:

mit App. I: 0,9766 für 16°,0; d. i. reduc.: 0,99835 für 0°
- - II: 0,9776 - 15 ,3; - - - 0,99844 - -

Im Mittel 0,99840 für 0°

Digitized by Google

Das specifische Volum des Ameisenholzäthers ist nach diesen Untersuchungen:

bei 0°	60,097 (für A. G. H=1)	od. 751,20	(für A.G. O=100)
- 33°,4	63,138 - - - - - - - -	789,22	- - - - - -

Ameisenäther (Ameisensaures Aethyloxyd; $C_6H_6O_4$).

108) Ameisenäther, welchen ich durch Destillation von 4 Theilen ameisensauren Natron mit einer Mischung aus $5\frac{1}{2}$ Schwefelsäurehydrat und $3\frac{1}{2}$ Weingeist von 88 Procent dargestellt hatte, reinigte ich durch Waschen mit Kalkmilch und Zusammenstehenlassen mit (wiederholt erneuertem) Chlorcalcium. Als die von Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit rectificirt wurde, zeigte Thermometer 7 (corr. B.St. $754^{mm},5$).

		Corr. f. d. Scala.	Red. auf 760^{mm} B St.
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	54°,9	55,1	55,3

0,4399 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,7800 Kohlensäure und 0,3255 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_6H_6O_4$.
Kohlenstoff	48,36	48,65
Wasserstoff	8,22	8,11
Sauerstoff	43,42	43,24.

109) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B.St. $754^{mm},2$, zeigte Thermometer 6:

		Corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760^{mm} B St
mit der Kugel in der Flüssigkeit, schwach zitternd	55°,9	56,0	56,2
mit der Kugel im Dampf, ganz constant	54 ,6	54,7	54,9

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Ameisenäthers für 760^{mm} B.St. 54°,9. — Frühere Bestimmungen (wobei die Thermometerkugel immer in die Flüssigkeit tauchte) ergaben:

Digitized by Google

		(Uncorr.) B.St.	Reduc. auf 760mm B.St.
Pierre	52°,9	752mm	53°,2
Liebig	53 ,4	761	53 ,4
Kopp (früher)	55 ,3	750	55 ,7
Döbereiner	56	750	56 ,4
Löwig	56 ,2	730	57 ,3.

Keine dieser Bestimmungen ist meines Wissens für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

110) Die Ausdehnung des Ameisenäthers habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *A*:

No.	Temp.	Scheinbares Volum.		No.	Temp.	Scheinbares Volum.	
1	0°,0	6187,7		5	15°,0	6310,5	
2	2 ,7	6208,2		6	18 ,3	6339,0	
3	7 ,7	6248,9		7	22 ,5	6376,9	
4	9 ,8	6266,5		8	27 ,7	6421,5	

Mit einer kleineren Quantität Ameisenäther wurde weiter beobachtet:

9	30°,4	6192,6		16	45°,3	6326,6	+
10	31 ,0	6196,5		17	46 ,2	6337,0	−
11	31 ,7	6202,1		18	48 ,5	6358,7	−
12	32 ,2	6206,6		19	49 ,8	6370,7	+
13	39 ,0	6266,6	−	20	50 ,4	6375,2	+
14	39 ,2	6269,9	−	21	51 ,9	6391,8	−
15	40 ,4	6279,1	+	22	54 ,6	6416,5	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 14, 11 und 15, 12 und 16, und 12 und 17, und aus den Combinationen 9 und 18, 10 und 19, 11 und 20, 12 und 21, und 12 und 22, so findet man für das scheinbare Volum des Ameisenäthers in Dilatometer *A* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 6186{,}0 + 8{,}3038\,t - 0{,}0011515\,t^2 + 0{,}00028095\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00134236\,t - 0{,}00000018614\,t^2 + 0{,}000000045417\,t^3 \quad (1)$$

(*Lgg.* 0,12787 − 3 0,26985 − 7 0,65722 − 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.	Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.	Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00028	1,00000	5	15°,0	1,02013	1,02025
2	2 ,7	1,00359	1,00362	6	18 ,3	1,02473	1,02478
3	7 ,7	1,01017	1,01035	7	22 ,5	1,03086	1,03063
4	9 ,8	1,01301	1,01318	8	27 ,7	1,03807	1,03801

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
9 ( ) und 13 (—)	30°,4 und 39°,0	1,04192	1,05437	1,05476
10 ( ) - 14 (—)	31 ,0 - 39 ,2	1,04278	1,05513	1,05507
11 ( ) - 15 (+)	31 ,7 - 40 ,4	1,04381	1,05677	1,05692
12 ( ) - 16 (+)	32 ,2 - 45 ,3	1,04454	1,06473	1,06465
12 ( ) - 17 (—)	32 ,2 - 46 ,2	1,04454	1,06649	1,06610
9 ( ) - 18 (—)	30 ,4 - 48 ,5	1,04192	1,06987	1,06984
10 ( ) - 19 (+)	31 ,0 - 49 ,8	1,04278	1,07210	1,07200
11 ( ) - 20 (+)	31 ,7 - 50 ,4	1,04381	1,07294	1,07299
12 ( ) - 21 (—)	32 ,2 - 51 ,9	1,04454	1,07571	1,07552
12 ( ) - 22 (+)	32 ,2 - 54 ,6	1,04454	1,07986	1,08012

111) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer *F*.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
1	0°,0	3710,7		8	26°,8	3846,8	
2	2 ,7	3723,0		9	35 ,6	3894,2	—
3	7 ,2	3746,0		10	36 ,3	3896,2	—
4	9 ,5	3757,1		11	41 ,5	3927,7	+
5	14 ,8	3784,0		12	44 ,0	3942,7	+
6	18 ,3	3801,7		13	45 ,3	3949,7	—
7	22 ,8	3825,8					

Mit einer kleineren Quantität Ameisenäther wurde weiter beobachtet:

14	32°,3	3720,1		18	46°,8	3799,1	—
15	32 ,8	3723,1		19	50 ,9	3822,8	—
16	37 ,7	3748,8		20	56 ,5	3856,5	+
17	39 ,1	3756,4		21	63 ,1	3896,1	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 13, und aus den Combinationen 14 und 18, 15 und 19, 16 und 20, und 17 und 21, so findet man für das scheinbare Volum des Ameisenäthers in Dilatometer *F* die Formel:

Digitized by Google

$\mathfrak{V} = 3710,0 + 4,9676\,t + 0,0014585\,t^2 + 0,00012271\,t^3$

oder, das Volum bei $0^\circ = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0,0013390\,t + 0,00000039314\,t^2 + 0,000000033075\,t^3 \qquad (2)$$

(*Lgg*. 0,12678 — 3 0,59454 — 7 0,51950 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00019		1,00000	8	26°,8	1,03687		1,03681
2	2 ,7	1,00350		1,00362	9	35 ,6	1,04965	—	1,04966
3	7 ,2	1,00970		1,00967	10	36 ,3	1,05019	—	1,05071
4	9 ,5	1,01270		1,01279	11	41 ,5	1,05869	+	1,05861
5	14 ,8	1,01995		1,02002	12	44 ,0	1,06272	+	1,06250
6	18 ,3	1,02472		1,02483	13	45 ,3	1,06461	—	1,06454
7	22 ,8	1,03121		1,03112					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
14 ( ) und 18 (—)	32°,3 und 46°,8	1,04477	1,06696	1,06692
15 ( ) - 19 (—)	32 ,8 - 50 ,9	1,04551	1,07351	1,07353
16 ( ) - 20 (+)	37 ,7 - 56 ,5	1,05281	1,08306	1,08287
17 ( ) - 21 (+)	39 ,1 - 63 ,1	1,05493	1,09416	1,09437

112) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *A*, giebt für das wahre Volum des Ameisenäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0,00136611\,t - 0,00000015426\,t^2 + 0,000000045413\,t^3 \qquad (\mathrm{I})$$

(*Lgg*. 0,13549 — 3 0,18825 — 7 0,65718 — 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*:

$$V = 1 + 0,0013628\,t + 0,00000042502\,t^2 + 0,000000033084\,t^3 \qquad (\mathrm{II})$$

(*Lgg*. 0,13444 — 3 0,62841 — 7 0,51962 — 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0,00136446\,t + 0,00000013538\,t^2 + 0,000000039248\,t^3 \qquad (\mathrm{III})$$

(*Lgg*. 0,13496 — 3 0,13156 — 7 0,59382 — 8)

Folgende Tabelle giebt die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Ameisenäther:

Digitized by Google

Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)	Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	30°	1,04207	1,04216	1,04211
5	1,00684	1,00682	1,00683	35	1,04957	1,04964	1,04960
10	1,01368	1,01370	1,01369	40	1,05730	1,05731	1,05730
15	1,02060	1,02065	1,02062	45	1,06531	1,06520	1,06525
20	1,02762	1,02769	1,02766	50	1,07370	1,07334	1,07347
25	1,03476	1,03486	1,03481	55	1,08223	1,08174	1,08199

Die Ausdehnung des Ameisenäthers ist früher von Pierre untersucht worden. 1 Volum bei 0° erfüllt:

	bei 25°	bei 55°
nach meiner Formel III:	1,03481	1,08199
nach Pierre's Formel [1]):	1,03502	1,08329.

113) Das specifische Gewicht des Ameisenäthers fand ich:

mit App. I 0,92544 für 15°,7
- - II 0,92548 - -

Im Mittel 0,92546 für 15°,7; d. i. reducirt: 0,94474 für 0°.

Früher bestimmten:

Pierre	0,93565	für 0°;	d. i. red.: 0,93565	für 0°
Kopp (früher)	0,9188	- 17 ;	- - - 0,9394	- -
Liebig	0,912	?		

Meine neuere Bestimmung differirt von der Pierre's um 1 Procent. — Ich halte meine neuere Bestimmung für genauer als meine frühere, weil die von dem Ameisenäther am schwierigsten fern zu haltende Verunreinigung, Aether, das specifische Gewicht leicht zu klein erscheinen lassen kann. Nach dieser neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Ameisenäthers:

bei 0°: 78,328 (für A.G. H=1) od. 979,10 (für A.G. O=100)
bei 54 ,9: 84,738 - - - - - - -1059,2 - - - - -

Essigholzäther (essigsaures Methyloxyd; $C_6 H_6 O_4$).

114) Essigholzäther stellte ich dar durch Destillation von 7 Theilen entwässerten Bleizuckers, 1½ Holzgeist und

1) A. a. O. S 384, Pierre's Formel ist:

$$V = 1 + 0,001325204736811\,t + 0,000002862484685\,t^2 + 0,000000006618006\,t^3.$$

$2\frac{1}{2}$ Schwefelsäurehydrat, Waschen des Destillats mit Kalkmilch, Zusammenstehenlassen mit (mit wiederholt erneuertem) Chlorcalcium, Abgiefsen der Flüssigkeit und Rectification derselben.

0,4813 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,8533 Kohlensäure und 0,3575 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_6H_6O_4$.
Kohlenstoff	48,35	48,65
Wasserstoff	8,25	8,11
Sauerstoff	43,40	43,24.

115) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrigirt) B.St. 748^{mm},3, zeigte Thermometer 6:

		Corr. f. d. Scala.	Reduc. auf 760^{mm} B St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, schwankend	56°,3 bis 56,5	56,5 bis 56,7	56,9 bis 57,1
mit der Kugel im Dampf, constant	55,7	55,9	56,3.

Der Siedepunkt des Essigholzäthers liegt nach diesen Beobachtungen für 760^{mm} B.St. bei 56°,3. Frühere Bestimmungen ergaben:

		(Uncorr.) B St.		Red. auf 760^{mm} B.St.
Kopp (früher)	55°,7	757^{mm}	(Platin zugegen)	55°,8
Löwig	56 ,2	730		57 ,3
Dumas u. Pél.	58	762		57 ,9
Pierre	59 ,5	761	(Glasstücke zugeg.)	59 ,5.

Keine dieser Beobachtungen ist meines Wissens für die herausragende Thermometerröhre corrigirt; bei allen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit.

116) Die Ausdehnung des Essigholzäthers bestimmte ich in zwei Versuchsreihen:

Erste Versuchsreihe. Thermometer 9 und Dilatometer *A*.

Digitized by Google

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	0°,0	6185,7		6	17°,6	6330,1	
2	6 ,5	6237,2		7	18 ,7	6339,4	
3	9 ,1	6258,1		8	22 ,5	6372,7	
4	9 ,7	6263,0		9	23 ,4	6380,8	
5	11 ,5	6278,0		10	28 ,0	6421,5	

Mit einer kleineren Quantität des Essigäthers wurde weiter beobachtet:

11	28°,2	6192,9		19	42°,6	6324,3	—
12	29 ,1	6200,5		20	45 ,3	6349,6	+
13	29 ,8	6206,2		21	47 ,1	6366,8	—
14	32 ,9	6234,8		22	48 ,3	6377,5	—
15	33 ,7	6242,3		23	48 ,9	6382,9	+
16	37 ,8	6279,5	—	24	50 ,5	6399,6	+
17	38 ,8	6288,9	—	25	52 ,6	6418,8	+
18	39 ,3	6292,6	+				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus den Combinationen 11 und 16, 12 und 17, 13 und 18, 14 und 19 und 15 und 20, und aus den Combinationen 11 und 21, 12 und 22, 13 und 23, 14 und 24 und 15 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Essigholzäthers in Dilatometer *A* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 6186{,}5 + 7{,}5406\,t + 0{,}036485\,t^2 - 0{,}00017182\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}0012189\,t + 0{,}0000058976\,t^2 - 0{,}000000027773\,t^3 \qquad (1)$$

(*Lgg*. 0,08597 — 3   0,77067 — 6   0,44363 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.	Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	0,99987	1,00000	6	17°,6	1,02321	1,02313
2	6 ,5	1,00820	1,00816	7	18 ,7	1,02471	1,02467
3	9 ,1	1,01157	1,01156	8	22 ,5	1,03010	1,03009
4	9 ,7	1,01237	1,01235	9	23 ,4	1,03141	1,03139
5	11 ,5	1,01479	1,01476	10	28 ,0	1,03799	1,03814

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

Digitized by Google

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechnet
11 ( ) und 16 (—)	28°,2 und 37°,8	1,03844	1,05296	1,05300
12 ( ) - 17 (—)	29 ,1 - 38 ,8	1,03978	1,05460	1,05455
13 ( ) - 18 (+)	29 ,8 - 39 ,3	1,04083	1,05532	1,05532
14 ( ) - 19 (—)	32 ,9 - 42 ,6	1,04549	1,06050	1,06048
15 ( ) - 20 (+)	33 ,7 - 45 ,3	1,04672	1,06471	1,06474
11 ( ) - 21 (—)	28 ,2 - 47 ,1	1,03844	1,06760	1,06759
12 ( ) - 22 (—)	29 ,1 - 48 ,3	1,03978	1,06946	1,06950
13 ( ) - 23 (+)	29 ,8 - 48 ,9	1,04083	1,07046	1,07045
14 ( ) - 24 (+)	32 ,9 - 50 ,5	1,04549	1,07312	1,07301
15 ( ) - 25 (+)	33 ,7 - 52 ,6	1,04672	1,07632	1,07639

117) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer *F.*

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	0°,0	3714,7		9	23°,2	3829,9	
2	4 ,2	3735,1		10	27 ,7	3854,1	
3	5 ,8	3742,3		11	35 ,7	3898,0	—
4	10 ,3	3764,0		12	36 ,0	3899,6	+
5	11 ,7	3771,3		13	42 ,4	3936,3	—
6	17 ,5	3800,9		14	44 ,0	3945,3	+
7	18 ,5	3806,6		15	44 ,4	3947,7	+
8	22 ,3	3825,2					

Mit einer kleineren Quantität Essigholzäther wurde weiter beobachtet:

16	29°,6	3730,7		21	51°,3	3851,0	—
17	30 ,0	3732,3		22	52 ,9	3861,1	—
18	31 ,5	3740,0		23	54 ,2	3867,9	+
19	32 ,2	3744,1		24	54 ,3	3868,7	+
20	33 ,1	3749,2		25	62 ,3	3917,7	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 5, aus 6 bis 10, aus 11 bis 15, und aus den Combinationen 16 und 21, 17 und 22, 18 und 23, 19 und 24 und 20 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Essigholzäthers in Dilatometer *F* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3714{,}4 + 4{,}7893\,t + 0{,}007195\,t^2 + 0{,}000075437\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}0012894\,t + 0{,}0000019370\,t^2 + 0{,}000000020309\,t^3 \qquad (2)$$

(*Lgg.* 0,11038 — 3 0,28714 — 6 0,30769 — 8)

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

Digitized by Google

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn.			beob.		berechn.
1	0°,0	1,00008		1,00000	9	23°,2	1,03110		1,03120
2	4 ,2	1,00557		1,00541	10	27 ,7	1,03761		1,03764
3	5 ,8	1,00751		1,00755	11	35 ,7	1,04943	—	1,04942
4	10 ,3	1,01335		1,01351	12	36 ,0	1,04986	+	1,04988
5	11 ,7	1,01532		1,01539	13	42 ,4	1,05974	—	1,05970
6	17 ,5	1,02329		1,02326	14	44 ,0	1,06216	+	1,06221
7	18 ,5	1,02482		1,02464	15	44 ,4	1,06281	+	1,06285
8	22 ,3	1,02983		1,02994					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechn.
16 ( ) und 21 (—)	29°,6 und 51°,3	1,04040	1,07395	1,07399
17 ( ) - 22 (—)	30 ,0 - 52 ,9	1,04097	1,07691	1,07664
18 ( ) - 23 (+)	31 ,5 - 54 ,2	1,04317	1,07884	1,07880
19 ( ) - 24 (+)	32 ,2 - 54 ,3	1,04424	1,07899	1,07897
20 ( ) - 25 (+)	33 ,1 - 62 ,3	1,04554	1,09253	1,09276

118) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *A*, giebt für das wahre Volum des Essigholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}0012426\,t + 0{,}0000059266\,t^2 - 0{,}000000027633\,t^3 \qquad (I)$$

(*Lgg.* 0,09433 — 3 0,77280 — 6 0,44143 — 8)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *F*:

$$V = 1 + 0{,}0013132\,t + 0{,}0000019677\,t^2 + 0{,}000000020355\,t^3 \qquad (II)$$

(*Lgg.* 0,11833 — 3 0,29396 — 6 0,30867 — 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}0012779\,t + 0{,}0000039471\,t^2 - 0{,}000000003639\,t^3 \qquad (III)$$

(*Lgg.* 0,10650 — 3 0,59628 — 6 0,56098 — 9).

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Essigholzäther:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	30°	1,04186	1,04172	1,04179
5	1,00636	1,00662	1,00649	35	1,04957	1,04924	1,04940
10	1,01299	1,01335	1,01317	40	1,05741	1,05698	1,05719
15	1,01988	1,02021	1,02004	45	1,06541	1,06492	1,06517
20	1,02700	1,02721	1,02710	50	1,07350	1,07312	1,07331
25	1,03433	1,03438	1,03435	55	1,08167	1,08156	1,08161

Digitized by Google

Die Ausdehnung des Essigholzäthers ist früher von Pierre untersucht worden. 1 Volum bei 0° erfüllt:

	bei 25°	bei 55°
nach meiner Formel III	1,03435	1,08161
nach Pierre's Formel [1])	1,03429	1,08079.

119) Das spec. Gewicht des Essigholzäthers fand ich:

mit App. I	0,9373 für 15°,6	
- - II	0,9374 - - -	
Im Mittel	0,93735 für 15°,6;	d. i. red.: 0,95620 für 0°.

Frühere Bestimmungen sind:

Dumas u. Pél.	0,919 für 22°;	d. i. red.:	0,9447 für 0°.
Kopp (früher)	0,9085 - 21 ;	- - -	0,9328 - -
Pierre	0,8668 - 0 ;	- - -	0,8668 - -

Meine neuere Bestimmung differirt von der Dumas's und Péligot's um 1,3, von meiner früheren um 2,5 Procent. Pierre's Angabe ist von allen anderen so verschieden, dafs nicht wohl zu glauben ist, die von ihm angegebene Zahl sey richtig. Ich vermuthe, dafs hier ein Irrthum in der Aufzeichnung der Beobachtung stattgefunden hat.

Nach meiner neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Essigholzäthers:

bei 0°	77,390 (für A.G. H=1)	od. 967,36 (für A.G. O=100)
- 56,3	83,872 - - - - - -	1048,4 - - - - -

Essigäther (Essigsaures Aethyloxyd; $C_8H_8O_4$).

120) Essigäther bereitete ich durch Destillation von 10 Th. entwässerten Bleizuckers mit 4 Th. Alkohol und 4 Th Schwefelsäurehydrat. Das Destillat wurde mit Kalkmilch und wiederholt mit sehr vielem Wasser gewaschen, mit öfters erneuertem Chlorcalcium zusammengestellt, abgegossen, recti-

1) A. a. O. Seite 387. Pierre's Formel ist:

$$V = 1 + 0{,}0012959542626 01\, t + 0{,}000002909820130\, t^2 + 0{,}000000004256971\, t^3.$$

ficirt, der zuerst übergehende Theil, welcher Aether enthalten könnte, besonders aufgefangen, was hernach überging wiederum mit Chlorcalcium zusammengebracht, abgegossen und rectificirt.

Von 0,3807 des Destillats erhielt ich bei der Analyse 0,7568 Kohlensäure und 0,3263 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_8 H_8 O_4$.
Kohlenstoff	54,22	54,55
Wasserstoff	9,52	9,09
Sauerstoff	36,26	36,36.

121) Bei der Siedepunktsbestimmung, (corrig.) B.St. 744^{mm},9, zeigte Thermometer 6:

		Corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760^{mm} B. St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit sowohl, als in dem Dampf	73°,4	73,7	74,3.

Der Siedepunkt des Essigäthers ist hiernach für 760^{mm} B.St. 74°,3. Frühere Bestimmungen sind:

		(Uncorr.) B. St.	Red. auf 760^{mm} B. St.
Thénard	71°	750^{mm}	71°,4
Dumas und Boullay	74	760	74.

Bei diesen Beobachtungen tauchte die Thermometerkugel in die Flüssigkeit; keine der Angaben ist für die herausragende Thermometerröhre corrigirt.

122) Ueber die Ausdehnung des Essigäthers habe ich zwei Versuchsreihen angestellt.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer *E*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	0°,0	4679,6		7	22°,7	4817,1	
2	4 ,8	4706,4		8	24 ,9	4831,2	
3	6 ,1	4714,0		9	27 ,2	4846,7	
4	10 ,1	4739,3		10	32 ,7	4883,0	−
5	13 ,6	4760,6		11	33 ,1	4884,5	+
6	18 ,9	4793,1		12	37 ,1	4911,8	+

Mit einer kleineren Quantität Essigäther wurde weiter beobachtet:

No.

Digitized by Google

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
13	41°,1	4708,6	−	21	63°,4	4864,8	+
14	42 ,4	4717,4	−	22	63 ,4	4865,2	+
15	44 ,9	4733,4	+	23	67 ,5	4896,3	−
16	45 ,1	4735,2	−	24	68 ,4	4902,5	−
17	45 ,5	4737,6	+	25	69 ,1	4907,7	+
18	55 ,2	4806,1	−	26	70 ,1	4915,0	+
19	56 ,7	4815,7	+	27	71 ,7	4927,9	+
20	57 ,4	4821,3	−				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 6, aus 7 bis 12, aus den Combinationen 13 und 18, 14 und 20, 15 und 21, 16 und 20, 17 und 22 und 15 und 19, und aus den Combinationen 13 und 23, 14 und 24, 15 und 25, 16 und 24, 17 und 26, und 17 und 27, so findet man für das scheinbare Volum des Essigäthers in Dilatometer *E* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 4679,5 + 5,7173\, t + 0,0145254\, t^2 + 0,000017614\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0,00122177\, t + 0,0000031041\, t^2 + 0,0000000037640\, t^3 \qquad (1)$$

(*Lgg.* 0,08699 − 3 0,49193 − 6 0,57565 − 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00002		1,00000	7	22°,7	1,02940		1,02937
2	4 ,8	1,00575		1,00594	8	24 ,9	1,03242		1,03240
3	6 ,1	1,00737		1,00757	9	27 ,2	1,03573		1,03561
4	10 ,1	1,01278		1,01266	10	32 ,7	1,04349	−	1,04340
5	13 ,6	1,01733		1,01720	11	33 ,1	1,04381	+	1,04398
6	18 ,9	1,02428		1,02423	12	37 ,1	1,04964	+	1,04979

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
13 (−) und 18 (−)	41°,1 und 55°,2	1,05571	1,07757	1,07753
14 (−) - 20 (−)	42 ,4 - 57 ,4	1,05767	1,08096	1,08107
15 (+) - 21 (+)	44 ,9 - 63 ,4	1,06146	1,09093	1,09090
16 (−) - 20 (−)	45 ,1 - 57 ,4	1,06176	1,08106	1,08107
17 (+) - 22 (+)	45 ,5 - 63 ,4	1,06237	1,09098	1,09090
15 (+) - 19 (+)	44 ,9 - 56 ,7	1,06146	1,07992	1,07794
13 (−) - 23 (−)	41 ,1 - 67 ,5	1,05571	1,09779	1,09777
14 (−) - 24 (−)	42 ,4 - 68 ,4	1,05767	1,09917	1,09929
15 (+) - 25 (+)	44 ,9 - 69 ,1	1,06146	1,10055	1,10048
16 (−) - 24 (−)	45 ,1 - 68 ,4	1,06176	1,09927	1,09929
17 (+) - 26 (+)	45 ,5 - 70 ,1	1,06237	1,10215	1,10220
17 (+) - 27 (+)	45 ,5 - 71 ,7	1,06237	1,10504	1,10495

Digitized by Google

123) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 9 und Dilatometer *D*.

No.	Temp.	Scheinb. Vol.		No.	Temp.	Scheinb. Vol.	
1	0°,0	4691,0		7	22°,5	4827,5	
2	4 ,7	4717,8		8	24 ,7	4841,4	
3	6 ,0	4725,9		9	26 ,9	4856,1	
4	10 ,1	4750,1		10	34 ,7	4908,4	—
5	13 ,8	4771,9		11	38 ,6	4934,6	+
6	18 ,9	4804,0		12	39 ,4	4939,9	+

Mit einer kleineren Quantität Essigäther wurde weiter beobachtet:

13	41°,5	4705,3	—	22	58°,5	4822,9	+
14	42 ,2	4710,5	—	23	62 ,3	4850,1	+
15	45 ,7	4732,2	+	24	64 ,1	4861,9	+
16	46 ,5	4737,7	—	25	66 ,1	4879,6	—
17	47 ,0	4741,4	+	26	67 ,4	4887,9	+
18	48 ,4	4752,1	+	27	69 ,9	4909,6	—
19	54 ,0	4790,2	—	28	72 ,7	4929,7	—
20	55 ,9	4804,5	—	29	72 ,8	4929,6	+
21	57 ,7	4817,8	—	30	74 ,8	4944,8	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 6, aus 7 bis 12, aus den Combinationen 13 und 19, 14 und 20, 15 und 22, 16 und 21, 17 und 23 und 18 und 24, und aus den Combinationen 13 und 25 14 und 27, 15 und 26, 16 und 28, 17 und 29 und 18 und 30, so findet man für das scheinbare Volum des Essigäthers in Dilatometer *D* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 4689,1 + 6,0001\,t + 0,0057248\,t^2 + 0,00092512\,t^3$$

oder, das Volum bei $0^\circ = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0,00127959\,t + 0,0000012209\,t^2 + 0,000000019729\,t^3 \qquad (2)$$

(*Lgg.* 0,10707 — 3 0,08667 — 6 0,29511 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	0°,0	1,00041		1,00000	7	22°,5	1,02952		1,02964
2	4 ,7	1,00612		1,00604	8	24 ,7	1,03248		1,03265
3	6 ,0	1,00785		1,00772	9	26 ,9	1,03561		1,03568
4	10 ,1	1,01301		1,01307	10	34 ,7	1,04677	—	1,04669
5	13 ,8	1,01766		1,01794	11	38 ,6	1,05236	+	1,05234
6	18 ,9	1,02450		1,02475	12	39 ,4	1,05349	+	1,05352

Digitized by Google

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
13 (–) und 19 (–)	41°,5 und 54°,0	1,05661	1,07567	1,07577
14 (–) - 20 (–)	42 ,2 - 55 ,9	1,05765	1,07876	1,07880
15 (+) - 22 (+)	45 ,7 - 58 ,5	1,06291	1,08328	1,08300
16 (–) - 21 (–)	46 ,5 - 57 ,7	1,06412	1,08211	1,08168
17 (+) - 23 (+)	47 ,0 - 62 ,3	1,06489	1,08930	1,08923
18 (+) - 24 (+)	48 ,4 - 64 ,1	1,06703	1,09168	1,09224
13 (–) - 25 (–)	41 ,5 - 66 ,1	1,05661	1,09575	1,09561
14 (–) - 27 (–)	42 ,2 - 69 ,9	1,05765	1,10235	1,10215
15 (+) - 26 (+)	45 ,7 - 67 ,4	1,06291	1,09788	1,09783
16 (–) - 28 (–)	46 ,5 - 72 ,7	1,06412	1,10724	1,10706
17 (+) - 29 (+)	47 ,0 - 72 ,8	1,06489	1,10716	1,10723
18 (+) - 30 (+)	48 ,4 - 74 ,8	1,06703	1,11030	1,11080

124) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *E*, giebt für das wahre Volum des Essigäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}00124505\,t + 0{,}0000031325\,t^2 + 0{,}0000000038363\,t^3 \quad \text{(I)}$$

(*Lgg*. 0,09519 – 3 0,49589 – 6 0,58391 – 9)

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *D*:

$$V = 1 + 0{,}00130256\,t + 0{,}0000012503\,t^2 + 0{,}000000019757\,t^3 \quad \text{(II)}$$

(*Lgg*. 0,11479 – 3 0,09701 – 6 0,29572 – 8).

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}0012738\,t + 0{,}0000021914\,t^2 + 0{,}000000011797\,t^3 \quad \text{(III)}$$

(*Lgg*. 0,10510 – 3 0,34072 – 6 0,07177 – 8).

Folgende Tabelle giebt die Endresultate der beiden Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Essigäther:

Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)	Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	40°	1,05506	1,05536	1,05521
5	1,00631	1,00654	1,00642	45	1,06272	1,06294	1,06283
10	1,01276	1,01318	1,01297	50	1,07056	1,07073	1,07064
15	1,01939	1,01989	1,01964	55	1,07860	1,07871	1,07865
20	1,02618	1,02671	1,02644	60	1,08681	1,08692	1,08686
25	1,03315	1,03365	1,03340	65	1,09521	1,09537	1,09529
30	1,04027	1,04074	1,04050	70	1,10382	1,10409	1,10395
35	1,04758	1,04797	1,04778	75	1,11262	1,11305	1,11284

125) Das specifische Gewicht des Essigäthers fand ich:

Digitized by Google

mit App. I	0,89260 für 15°,9;	d. i. reducirt:	0,91048 für 0°
- - II	0,89277 - 15 ,7;	- - -	0,91044 - -
		Im Mittel	0,91046 für 0°

Frühere Bestimmungen sind:

Thénard	0,866 für 7°;	d. i. reducirt:	0,874 für 0°
Liebig	0,89 - 15 ;	- - -	0,907 - -

Thénard's Beobachtung wurde wahrscheinlich an einem Präparat gemacht, welches mit Aether verunreinigt war.

Nach meiner Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Essigäthers:
bei 0°: 96,654 (für A.G. H=1) od. 1208,2 (für A.G. O=100)
bei 74 ,3: 107,44 - - - - - - - 1343,0 - - - - -

Butterholzäther [1]) (buttersaures Methyloxyd; $C_{10}H_{10}O_4$).

126) Butterholzäther bereitete ich durch Destillation von buttersaurem Natron mit eben so viel Schwefelsäure und halb so viel Holzgeist; das zuerst Uebergehende wurde wiederholt zurückgegossen, sodann dem Destillat Wasser zugesetzt, der oben aufschwimmende Aether mit Kalkmilch gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die von dem Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei 85° in's Sieden; der Siedepunkt stieg rasch bis 91,3, von wo an er sich nur langsam änderte. Das Thermometer zeigte 92,1, als die Kugel desselben frei von Flüssigkeit geworden war, und stieg dann noch (die Kugel im Dampf) bis 94°,5, wo es sich sehr constant erhielt. (Diese Angaben sind weder corrigirt für die herausragende Thermometerröhre, noch für den B.St.)

0,2976 des Destillats gaben mir bei der Analyse 0,6314 Kohlensäure und 0,2601 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{10}H_{10}O_4$.
Kohlenstoff	57,86	58,82
Wasserstoff	9,71	9,80
Sauerstoff	32,43	31,38.

1) Die drei Flüssigkeiten, deren Untersuchung jetzt folgt, standen mir nur

Digitized by Google

127) Bei der Siedepunktsbestimmung dieses Destillats, (corrigirt) B.St. 736mm,4, zeigte Thermometer 6 successive:

		Corr. f. d. Scala.	Reduc. auf 760mm B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, bei anfangendem Sieden	85°,7	86°,2	87°,1
rasch steigend bis	90 ,4	91 ,0	91 ,9
dann sehr langsam steigend bis	91 ,3	91 ,9	92 ,8
mit der Kugel halb im Dampf	92 ,6	93 ,2	94 ,1
mit der Kugel ganz im Dampf, sehr constant	94 ,3	95 ,0	95 ,9.

Nach diesen Beobachtungen ist der Siedepunkt des Butterholzäthers für 760mm B.St. zu 95°,9 zu setzen. Pelouze und Gélis Angabe, er sey gegen 102°, ist zu hoch.

128) Die Ausdehnung des Butterholzäthers habe ich in zwei Versuchsreihen untersucht.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 3 und Dilatometer *B*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	7°,1	3569,8		6	40°,7	3721,3	+
2	8 ,3	3574,9		7	50 ,2	3768,6	−
3	13 ,4	3596,4		8	51 ,8	3776,4	+
4	21 ,5	3632,3		9	55 ,6	3795,9	+
5	38 ,5	3710,6	−				

Mit einer kleineren Quantität Butterholzäther wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
10	51°,0	3604,6	−	18	75°,0	3727,7	+
11	52 ,1	3610,2	−	19	83 ,7	3775,2	−
12	53 ,5	3616,8	−	20	85 ,6	3786,5	−
13	54 ,3	3620,9	+	21	86 ,0	3789,0	−
14	60 ,9	3654,0	+	22	86 ,2	3790,2	−
15	71 ,3	3707,7	−	23	87 ,3	3796,0	+
16	72 ,5	3713,5	+	24	87 ,6	3797,7	+
17	74 ,6	3725,4	−	25	88 ,0	3800,7	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus den

in verhältnifsmäfsig kleiner Quantität zu Gebot, und ich konnte deshalb eine Reinigung durch fractionirte Destillation, wie sie wünschenswerth gewesen wäre, nicht vornehmen.

Digitized by Google

Combinationen 10 und 15, 11 und 17, 12 und 19, 13 und 16, 14 und 18, und aus den Combinationen 10 und 20, 11 und 21, 12 und 22, 13 und 23, 14 und 24, und 14 und 25, so findet man für das scheinbare Volum des Butterholzäthers in Dilatometer *B* die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3539{,}2 + 4{,}2258\,t + 0{,}004309\,t^2 + 0{,}0004739\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00119403\,t + 0{,}0000012175\,t^2 + 0{,}000000013390\,t^3 \qquad (1)$$

(*Lgg.* 0,07701 — 3 0,08548 — 6 0,12679 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	7°,1	1,00865		1,00854	6	40°,7	1,05145	+	1,05152
2	8 ,3	1,01009		1,01000	7	50 ,2	1,06482	—	1,06470
3	13 ,4	1,01616		1,01625	8	51 ,8	1,06702	+	1,06698
4	21 ,5	1,02631		1,02636	9	55 ,6	1,07253	+	1,07245
5	38 ,5	1,04843	—	1,04853					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
10 (—) und 15 (—)	51°,0 und 71°,3	1,06584	1,09633	1,09617
11 (—) - 17 (—)	52 ,1 - 74 ,6	1,06740	1,10146	1,10141
12 (—) - 19 (—)	53 ,5 - 83 ,7	1,06941	1,11625	1,11632
13 (+) - 16 (+)	54 ,3 - 72 ,5	1,07057	1,09795	1,09807
14 (+) - 18 (+)	60 ,9 - 75 ,0	1,08026	1,10205	1,10205
10 (—) - 20 (—)	51 ,0 - 85 ,6	1,06584	1,11963	1,11953
11 (—) - 21 (—)	52 ,1 - 86 ,0	1,06740	1,12026	1,12021
12 (—) - 22 (—)	53 ,5 - 86 ,2	1,06941	1,12068	1,12055
13 (+) - 23 (+)	54 ,3 - 87 ,3	1,07057	1,12238	1,12243
14 (+) - 24 (+)	60 ,9 - 87 ,6	1,08026	1,12274	1,12293
14 (+) - 25 (+)	60 ,9 - 88 ,0	1,08026	1,12363	1,12363

129) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 2 und Dilatometer *C*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	6°,9	3906,8		6	38°,4	4061,6	+
2	8 ,1	3912,1		7	50 ,5	4126,2	—
3	13 ,1	3935,5		8	52 ,7	4138,5	+
4	21 ,3	3974,9		9	57 ,1	4163,7	+
5	37 ,5	4055,9	—				

Digitized by Google

Mit einer kleineren Quantität Butterholzäther wurde weiter beobachtet:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
10	50°,7	3926,8	—	19	72°,9	4051,4	+
11	52 ,9	3939,4	—	20	76 ,3	4070,7	+
12	54 ,0	3944,4	—	21	85 ,5	4126,1	—
13	54 ,8	3949,2	+	22	86 ,7	4133,8	+
14	61 ,2	3984,2	+	23	90 ,2	4156,9	—
15	71 ,2	4040,8	—	24	92 ,1	4168,8	—
16	71 ,6	4043,3	—	25	92 ,2	4169,2	+
17	72 ,4	4048,1	—	26	92 ,3	4169,4	+
18	72 ,7	4049,6	+	27	94 ,6	4184,2	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 9, aus den Combinationen 10 und 16, 11 und 17, 12 und 21, 13 und 19, 14 und 20 und 14 und 22, und aus den Combinationen 10 und 21, 11 und 23, 15 und 24, 13 und 25, 14 und 26 und 18 und 27, so findet man für das scheinbare Volum des Butterholzäthers in Dilatometer *C* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3875{,}6 + 4{,}4463\,t + 0{,}0090864\,t^2 + 0{,}000023952\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$v = 1 + 0{,}00114726\,t + 0{,}0000023445\,t^2 + 0{,}0000000061801\,t^3 \quad (2)$$

(*Lgg.* 0,05966 — 3   0,37005 — 6   0,79100 — 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beobacht.		berechn.			beobacht.		berechn.
1	6°,9	1,00805		1,00803	6	38°,4	1,04799	+	1,04786
2	8 ,1	1,00942		1,00944	7	50 ,5	1,06466	—	1,06472
3	13 ,1	1,01546		1,01544	8	52 ,7	1,06783	+	1,06787
4	21 ,3	1,02562		1,02556	9	57 ,1	1,07434	+	1,07430
5	37 ,5	1,04652	—	1,04665					

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechnet
10 (—) und 16 (—)	50°,7 und 71°,6	1,06501	1,09661	1,09643
11 (—) - 17 (—)	52 ,9 - 72 ,4	1,06816	1,09763	1,09770
12 (—) - 21 (—)	54 ,0 - 85 ,5	1,06976	1,11904	1,11909
13 (+) - 19 (+)	54 ,8 - 72 ,9	1,07093	1,09864	1,09850
14 (+) - 20 (+)	61 ,2 - 76 ,3	1,08041	1,10387	1,10392

Digitized by Google

No.	bei	wie	zu beobach.	zu berechn.
14 (+) und 22 (+)	61°,2 und 86°,7	1,08041	1,12098	1,12112
10 (−) - 21 (−)	50 ,7 - 85 ,5	1,06501	1,11906	1,11909
11 (−) - 23 (−)	52 ,9 - 90 ,2	1,06816	1,12713	1,12710
15 (−) - 24 (−)	71 ,2 - 92 ,1	1,09580	1,13051	1,13038
13 (+) - 25 (+)	54 ,8 - 92 ,2	1,07093	1,13059	1,13055
14 (+) - 26 (+)	61 ,2 - 92 ,3	1,08041	1,13063	1,13072
18 (+) - 27 (+)	72 ,7 - 94 ,6	1,09816	1,13466	1,13474

130) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *B*, giebt für das wahre Volum des Butterholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}00121956\,t + 0{,}0000012480\,t^2 + 0{,}000000013421\,t^3 \quad \text{(I)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}08620 - 3 \qquad 0{,}09621 - 6 \qquad 0{,}12778 - 8)$$

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers *G*:

$$V = 1 + 0{,}00117174\,t + 0{,}0000023726\,t^2 + 0{,}0000000062375\,t^3 \quad \text{(II)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}06883 - 3 \qquad 0{,}37522 - 6 \qquad 0{,}79502 - 9).$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00119565\,t + 0{,}0000018103\,t^2 + 0{,}0000000098292\,t^3 \quad \text{(III)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}07760 - 3 \qquad 0{,}25775 - 6 \qquad 0{,}99252 - 9).$$

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Butterholzäther:

Temp.	Wahres Volum. I.	II.	III (Mitt.)	Temp.	Wahres Volum I.	II	III (Mitt.).
0°	1,00000	1,00000	1,00000	55°	1,07308	1,07266	1,07287
5	1,00613	1,00592	1,00603	60	1,08056	1,08019	1,08037
10	1,01234	1,01197	1,01216	65	1,08823	1,08789	1,08806
15	1,01862	1,01813	1,01837	70	1,09608	1,09579	1,09594
20	1,02500	1,02443	1,02471	75	1,10415	1,10385	1,10400
25	1,03148	1,03077	1,03113	80	1,11242	1,11211	1,11226
30	1,03807	1,03746	1,03776	85	1,12092	1,12057	1,12074
35	1,04479	1,04419	1,04449	90	1,12965	1,12923	1,12944
40	1,05164	1,05107	1,05135	95	1,13863	1,13807	1,13835
45	1,05863	1,05810	1,05836	100	1,14786	1,14714	1,14750
50	1,06578	1,06530	1,06554				

131) Das spec. Gewicht des Butterholzäthers fand ich:

mit App. I 0,9046 für 15°,5
- - II 0,9044 - - -

Im Mittel 0,9045 für 15°,5; d. i. reduc.: 0,92098 für 0°.

Digitized by Google

Hiernach ist das specifische Volum des Butterholzäthers:

bei 0°	110,75	(für A. G. H=1)	od.	1384,4	(für A.G. O=100)
- 95°,9	126,26	- - - - -	-	1578,2	- - - - -

Butteräther (Butttersaures Aethyloxyd; $C_{12}H_{12}O_4$).

132) Butteräther bereitete ich nach Pelouze und Géli's Methode, durch Mischen von Weingeist, Buttersäure und Schwefelsäurehydrat. Aufser dem unmittelbar sich oben abscheidenden Butteräther erhält man noch etwas desselben durch fractionirte Destillation der unteren Schicht Flüssigkeit. — Der so erhaltene Butteräther wurde mit Kalkmilch gewaschen, mit (wiederholt erneuertem) Chlorcalcium getrocknet, abgegossen und rectificirt. Das Sieden begann bei 96°; das Thermometer stieg schnell bis 109°,4, und änderte dann seinen Stand nur langsam. Was jetzt überging wurde besonders aufgefangen. Als die Flüssigkeit im Destillationsgefäfs sich so weit verringert hatte, dafs die Kugel des Thermometers sich im Dampf befand, zeigte dieses 112°,6. (Diese Temperaturangaben sind weder für die herausragende Thermometerröhre noch für den B.St. corrigirt.)

0,5262 des bei einer höheren Temperatur als 109°,4 übergegangenen Destillats gaben mir bei der Analyse 1,1780 Kohlensäure und 0,4855 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{12}H_{12}O_4$.
Kohlenstoff	61,06	62,07
Wasserstoff	10,25	10,34
Sauerstoff	28,69	27,59.

133) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corr.) B. St. 755^{mm},9, zeigte Thermometer 6 successive:

		Corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760^{mm} B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, bei anfangendem Sieden	106°,2	107°,3	107°,5
rasch steigend bis	110,9	112,0	112,2

wo es anscheinend constant blieb; bei längerem Sieden stieg es aber

Digitized by Google

		Corr. f. d. Scala.	Red. auf 760mm B.St.
noch langsam, und zeigte bei der letzten Beobachtung	113°,0	114°,1	114°,3
dann, als noch mehr Flüssigkeit abdestillirt war, mit der Kugel im Dampf	113,5	114,6	114,8.

Lerch und Pelouze und Gélis geben als den Siedepunkt des Butteräthers (wohl ohne alle Correction) 110° an. Diese Angabe erinnert an diejenige unter den obigen Beobachtungen, wo der Siedepunkt constant zu seyn *schien*, aber es nicht war. — Nach den vorstehenden Versuchen ist der Siedepunkt des Butteräthers für 760mm B.St. 114°,8.

134) Ueber die Ausdehnung des Butteräthers habe ich viele Versuche angestellt, ohne zu einem ganz genügenden Resultat zu kommen. Ich will hier nur diejenigen speciellér mittheilen, welche mir der Wahrheit sich am meisten zu nähern scheinen. Uebrigens zeigt wohl gerade das Folgende, wie nützlich es ist, sich nie mit Einer Versuchsreihe zu begnügen, sondern mehrere von einander ganz unabhängige anzustellen; man nimmt so Fehlerquellen wahr, die bei Einer Versuchsreihe verborgen geblieben wären.

Bei einer ersten Versuchsreihe über die Ausdehnung des eben besprochenen Destillats machte ich (mit Thermometer 9 und Dilatometer *G*) 21 Beobachtungen für Temperaturen zwischen 11° und 104°; vollständig berechnet, gaben diese die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:

$$V = 1 + 0{,}00124459\,t + 0{,}00000083709\,t^2 + 0{,}000000012234\,t^3 \qquad \text{(I)}$$

(*Lgg.* 0,09503 — 3 0,92278 — 7 0,08757 — 8)

nach welcher *V* für 50° = 1,06585, für 90° = 1,12772, für 115° = 1,17281.

Bei einer zweiten Versuchsreihe bildete sich, als die Temperatur auf etwa 100° gestiegen war, in der Dilatometerkugel ein Dampfbläschen (es war das einzige Mal, daſs dieses statt hatte). Ich lieſs deshalb alle hier angestellten Versuche unberechnet.

Bei einer dritten Versuchsreihe machte ich (mit Thermometer 3 und Dilatometer *E*) 21 Beobachtungen für Temperaturen zwischen 13° und 104°; vollständig berechnet,

Digitized by Google

gaben diese die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:

$$V = 1 + 0{,}00126628\,t + 0{,}000000063615\,t^2 + 0{,}000000018423\,t^3 \quad \text{(III)}$$

(*Lgg.* 0,10253 — 3 0,80356 — 8 0,26536 — 8).

nach welcher V für 50° = 1,06577, für 90° = 1,12792, für 115° = 1,17448.

Da diese beiden Formeln zu verschiedene Resultate für das Volum in der Nähe des Siedepunkts gaben, stellte ich eine vierte Versuchsreihe an (mit Thermometer 8 und Dilatometer *B*). 20 Beobachtungen für Temperaturen zwischen 10° und 106° gaben, vollständig berechnet, die (für die Glasausdehnung corrigirte) Formel:

$$V = 1 + 0{,}00112504\,t + 0{,}0000027816\,t^2 + 0{,}0000000026336\,t^3 \quad \text{(IV)}$$

(*Lgg.* 0,05117 — 3 0,44430 — 6 0,42055 — 9)

nach welcher V für 50° = 1,06353; für 90° = 1,12570; für 115° = 1,17018.

Obgleich bei der Ableitung jeder Formel die Beobachtungen und die Berechnungen sehr genügend stimmten, differirten also doch die Endresultate so bedeutend, dafs eine Fehlerquelle vorhanden seyn mufste. Die Beobachtungen über den Siedepunkt und die bei der zweiten Versuchsreihe wahrgenommene Bildung eines Dampfbläschens leiteten auf die Vermuthung, dafs dem Butteräther eine flüchtigere Substanz (wahrscheinlich Aether) beigemischt sey, die durch Erhitzung bis zu 110° noch nicht vollständig davon geschieden worden war. Je nachdem bei der Füllung eines Dilatometers die Flüssigkeit mehr oder weniger oft und lange zum Sieden gebracht wurde, konnte die in der Kugel des Dilatometers enthaltene Flüssigkeit mehr oder weniger von der flüchtigeren Substanz enthalten, und danach eine verschiedene Ausdehnung zeigen.

Ich destillirte also von dem Butteräther langsam so viel ab, dafs der Rückstand gerade noch zur Füllung zweier Dilatometer hinreichte. Die beiden Versuchsreihen (fünfte und sechste) gaben Resultate, welche von den früher erhaltenen bedeutend verschieden waren. Auch unter sich selbst wichen diese neueren Resultate noch so stark ab, dafs man auch sie nur für annähernd richtig halten durfte; ich nahm unten das Mittel aus den Ergebnissen beider Ver-

Digitized by Google

suchsreihen, obgleich sie ziemlich verschieden sind, weil sie wahrscheinlich unter einander weniger abweichen, als von der Wahrheit.

Die beiden Versuchsreihen, wo die oben besprochene Fehlerquelle zwar nicht ganz entfernt, aber doch möglichst vermindert war, gaben folgende Resultate:

135) *Fünfte Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer *B*:

No.	Temp.	Scheinbares Volum.		No.	Temp.	Scheinbares Volum.	
1	15°,3	3566,4		7	46°,0	3701,8	—
2	19 ,5	3583,7		8	46 ,7	3704,8	+
3	22 ,7	3597,9		9	59 ,9	3768,6	—
4	35 ,0	3651,4	—	10	60 ,8	3772,2	+
5	41 ,7	3681,9	—	11	62 ,2	3779,7	—
6	42 ,5	3685,1	+	12	66 ,1	3799,9	+

Mit einer kleineren Quantität Butteräther wurde weiter beobachtet:

13	74°,6	3595,4	—	17	105°,8	3759,7	+
14	78 ,9	3616,5	+	18	105 ,8	3760,6	—
15	81 ,3	3627,6	+	19	108 ,7	3776,2	+
16	103 ,0	3744,3	—				

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 16, 14 und 17, 13 und 18 und 15 und 19, so findet man für die scheinbare Ausdehnung des Butteräthers in Dilatometer *B* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3504{,}4 + 3{,}9565\,t + 0{,}0060662\,t^2 + 0{,}000024465\,t^3$$

oder, das Volum bei $0° = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00112903\,t + 0{,}0000017310\,t^2 + 0{,}0000000069813\,t^3 \quad (5)$$

$$(Lgg. \quad 0{,}05270 - 3 \qquad 0{,}23830 - 6 \qquad 0{,}84394 - 9).$$

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn.			beob.		berechn.
1	15°,3	1,01760		1,01770	7	46°,0	1,05633	—	1,05627
2	19 ,5	1,02263		1,02272	8	46 ,7	1,05718	+	1,05722
3	22 ,7	1,02666		1,02660	9	59 ,9	1,07539	—	1,07534
4	35 ,0	1,04195	—	1,04194	10	60 ,8	1,07642	+	1,07661
5	41 ,7	1,05065	—	1,05060	11	62 ,2	1,07856	—	1,07860
6	42 ,5	1,05157	+	1,05165	12	66 ,1	1,08432	+	1,08421

Digitized by Google

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobachtet	berechnet.
13 (—) und 16 (—)	74°,6 und 103°,0	1,09675	1,14217	1,14228
14 (+) - 17 (+)	78 ,9 - 105 ,8	1,10329	1,14698	1,14710
13 (—) - 18 (—)	74 ,6 - 105 ,8	1,09675	1,14714	1,14710
15 (+) - 19 (+)	81 ,3 - 108 ,7	1,10698	1,15233	1,15215

136) *Sechste Versuchsreihe.* Thermometer 8 und Dilatometer *F.*

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	12°,0	3702,0		7	46°,5	3860,9	—
2	15 ,7	3718,5		8	47 ,0	3863,4	+
3	19 ,7	3736,1		9	61 ,3	3934,7	—
4	23 ,3	3751,8		10	62 ,9	3943,4	—
5	42 ,7	3842,6	—	11	63 ,6	3947,3	+
6	43 ,2	3844,7	+	12	65 ,7	3957,6	+

Mit einer kleineren Quantität Butteräther wurde weiter beobachtet:

13	74°,9	3733,6	—	17	104°,8	3898,8	—
14	77 ,4	3746,9	—	18	105 ,6	3903,1	+
15	78 ,7	3753,1	+	19	109 ,4	3926,5	—
16	79 ,6	3757,9	+	20	111 ,1	3936,7	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 5 bis 8, aus 9 bis 12, und aus den Combinationen 13 und 17, 14 und 19, 15 und 18 und 16 und 20, so findet man für das scheinbare Volum des Butteräthers in Dilatometer *F* die Formel:

$$\mathfrak{B} = 3649{,}8 + 4{,}2994\, t + 0{,}0030325\, t^2 + 0{,}000044067\, t^3$$

oder, das Volum bei $0^0 = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}00117798\, t + 0{,}00000083086\, t^2 + 0{,}000000012074\, t^3 \quad (6)$$

(*Lgg.* 0,07114 — 3 0,91953 — 7 0,08184 — 8).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

Digitized by Google

No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beob.		Scheinbares Volum berechn.
1	12°,0	1,01430		1,01428	7	46°,5	1,05784	—	1,05779
2	15 ,7	1,01882		1,01874	8	47 ,0	1,05852	+	1,05846
3	19 ,7	1,02379		1,02362	9	61 ,3	1,07806	—	1,07811
4	23 ,3	1,02795		1,02805	10	62 ,9	1,08044	—	1,08038
5	42 ,7	1,05282	—	1,05276	11	63 ,6	1,08151	+	1,08139
6	43 ,2	1,05340	+	1,05341	12	65 ,7	1,08433	+	1,08411

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechn.
13 (—) und 17 (—)	74°,9 und 104°,8	1,09796	1,14654	1,14648
14 (—) - 19 (—)	77 ,4 - 109 ,4	1,10176	1,15457	1,15462
15 (+) - 18 (+)	78 ,7 - 105 ,6	1,10374	1,14785	1,14788
16 (+) - 20 (+)	79 ,6 - 111 ,1	1,10512	1,15770	1,15769

137) Die Formel 5), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B, giebt für das wahre Volum des Butteräthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}00115456\, t + 0{,}0000017598\, t^2 + 0{,}0000000070255\, t^3 \quad \text{(V)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}06242 - 3 \qquad 0{,}24546 - 6 \qquad 0{,}84668 - 9)$$

und die Formel 6), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F:

$$V = 1 + 0{,}00120179\, t + 0{,}0000008589\, t^2 + 0{,}000000012094\, t^3 \quad \text{(VI)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}07982 - 3 \qquad 0{,}93394 - 7 \qquad 0{,}08257 - 8).$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00117817\, t + 0{,}0000013093\, t^2 + 0{,}000000009560\, t^3 \quad \text{(VII)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}07121 - 3 \qquad 0{,}11704 - 6 \qquad 0{,}98046 - 9).$$

Folgende Tabelle enthält die Endresultate der fünften und sechsten Versuchsreihe, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Butteräther:

Temperat.	Wahres Volum. V.	Wahres Volum. VI.	Wahres Volum. VII (Mitt.)	Temperat.	Wahres Volum. V.	Wahres Volum. VI.	Wahres Volum. VII (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	60°	1,07713	1,07780	1,07747
5	1,00581	1,00603	1,00592	65	1,08442	1,08506	1,08474
10	1,01174	1,01212	1,01193	70	1,09185	1,09248	1,09216
15	1,01774	1,01826	1,01800	75		1,10006	1,09975
20	1,02385	1,02448	1,02417	80	1,10723	1,10783	1,10753
25	1,03007	1,03077	1,03042	85	1,11516	1,11581	1,11548
30	1,03641	1,03715	1,03678	90	1,12328	1,12394	1,12361
35	1,04287	1,04363	1,04325	95	1,13158	1,13229	1,13193
40	1,04945	1,05021	1,04983	100	1,14008	1,14086	1,14047
45	1,05616	1,05692	1,05654	105	1,14876	1,14966	1,14921
50	1,06301	1,06375	1,06338	110	1,15764	1,15868	1,15816
55	1,06999	1,07071	1,07035	115	1,16674	1,16795	1,16735

Digitized by Google

138) Das specifische Gewicht des Butteräthers fand ich:

mit App. I	0,8906	für 13°,0	
- - II	0,8907	- - -	
Im Mittel	0,89065	für 13°,0;	d. i. red. nach VII: 0,90412 für 0°.

Diese Beobachtungen waren an dem oben (132) beschriebenen Destillat angestellt. Nach dem mittleren Resultat derselben und nach der Ausdehnung wie sie durch Formel VII gegeben ist, ist das spec. Volum des Butteräthers:

bei 0°	128,30 (für A.G. H=1)	od. 1603,8 (für A.G. O=100)
bei 114,8	149,73 - - - - - - -	1871,6 - - - - - -

Valerianholzäther (Valeriansaures Methyloxyd; $C_{12}H_{12}O_4$).

139) Valerianholzäther bereitete ich theils durch Destillation von valeriansaurem Natron mit Schwefelsäure und Holzgeist, theils (weil nach der vorhergehenden Darstellungsart, wenn auch wiederholt cohobirt wird, viel Valeriansäure frei bleibt, indem der Holzgeist früher überdestillirt) durch Auflösen von Valeriansäure in Holzgeist, Durchleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung und Abscheiden des Valerianholzäthers durch Zusatz von Wasser. Das auf beiderlei Art gewonnene Präparat wurde mit kohlensaurem Natron gewaschen, und mit Chlorcalcium getrocknet. Die von den Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei 108° in's Sieden; der Siedepunkt stieg schnell bis 114°,5, dann während des Ueberdestillirens langsam bis 118°. (Die Kugel des Thermometers tauchte in die Flüssigkeit; die Temperaturangaben sind nicht corrigirt.)

0,4123 des Destillats gaben mir 0,9252 Kohlensäure und 0,3834 Wasser; d. i.:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{12}H_{12}O_4$.
Kohlenstoff	61,20	62,07
Wasserstoff	10,33	10,34
Sauerstoff	28,47	27,59.

Digitized by Google

140) Bei der Siedepunktsbestimmung für dieses Destillat, (corrig.) B.St. 744^{mm},4, zeigte Thermometer 6:

		Corr. f. d. Scala	Reduc. auf 760^{mm} B.St.
mit der Kugel in der Flüssigkeit, bei anfangendem Sieden	108°,0	109°,2	109°,8
stieg rasch bis	114 ,4	115 ,6	116 ,2

und hielt sich hier constant. Die geringe Quantität Valerianholzäther, die ich hatte, war Ursache, dafs ich die Bestimmung des Siedepunkts im Dampf unterliefs. — Nach obiger Beobachtung ist also der Siedepunkt des Valerianholzäthers für 760^{mm} B.St. 116°,2; ich hatte früher dafür 114° bis 115° beobachtet für 756^{mm} B.St. (diese Beobachtung war nicht corrigirt für die herausragende Thermometerröhre.)

141) Die Ausdehnung des Valerianholzäthers untersuchte ich in zwei Versuchsreihen.

Erste Versuchsreihe. Thermometer 8 und Dilatometer *F*:

No.	Temp.	Scheinb. Volum.		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	5°,5	3703,0		5	48°,6	3893,3	—
2	7 ,6	3711,7		6	49 ,0	3895,1	+
3	9 ,2	3718,5		7	59 ,4	3946,1	—
4	12 ,9	3733,8		8	59 ,8	3948,0	+

Mit einer kleineren Quantität Valerianholzäther wurde weiter beobachtet:

9	59°,4	3732,6	—	13	94°,6	3911,7	—
10	61 ,0	3740,7	—	14	95 ,7	3917,2	+
11	61 ,8	3744,5	+	15	101 ,3	3949,6	—
12	64 ,1	3754,4	+	16	104 ,1	3966,0	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 4, aus 3 bis 6, aus 5 bis 8, und aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 15, 11 und 14 und 12 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Valerianholzäthers in Dilatometer *F* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3680{,}8 + 4{,}0283\,t + 0{,}0058635\,t^2 + 0{,}000024962\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

Digitized by Google

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}0010944\,t + 0{,}0000015929\,t^2 + 0{,}0000000067816\,t^3 \quad (1)$$
(*Lgg.* 0,03917 — 3 0,20220 — 6 0,83133 — 9).

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.		Scheinbares Volum berechn.	No.	Temp.	Scheinbares Volum beobacht.		Scheinbares Volum berechn.
1	5°,5	1,00603		1,00607	5	48°,6	1,05773	—	1,05773
2	7 ,6	1,00840		1,00841	6	49 ,0	1,05822	+	1,05825
3	9 ,2	1,01024		1,01021	7	59 ,4	1,07208	—	1,07205
4	12 ,9	1,01440		1,01441	8	59 ,8	1,07259	+	1,07259

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu beobacht.	zu berechnet.
9 (—) und 13 (—)	59°,4 und 94°,6	1,07205	1,12349	1,12353
10 (—) - 15 (—)	61 ,0 - 101 ,3	1,07423	1,13422	1,13426
11 (+) - 14 (+)	61 ,8 - 95 ,7	1,07531	1,12490	1,12526
12 (+) - 16 (+)	64 ,1 - 104 ,1	1,07849	1,13927	1,13883

142) *Zweite Versuchsreihe.* Thermometer 6 und Dilatometer *B*.

No.	Temp.	Scheinb. Volum		No.	Temp.	Scheinb. Volum.	
1	9°,2	3565,8		5	47°,8	3730,8	—
2	12 ,8	3580,0		6	48 ,1	3732,1	+
3	17 ,8	3600,0		7	60 ,8	3791,9	—
4	25 ,3	3631,4		8	61 ,1	3793,2	+

Mit einer kleineren Quantität Valerianholzäther wurde weiter beobachtet:

9	58°,4	3618,5	—	13	92°,4	3785,2	—
10	60 ,5	3628,6	—	14	93 ,5	3790,3	+
11	61 ,0	3630,5	+	15	95 ,9	3803,6	—
12	65 ,7	3652,5	+	16	96 ,7	3808,0	+

Nimmt man als Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1 bis 3, aus 4 bis 6, aus 7 und 8, und aus den Combinationen 9 und 13, 10 und 15, 11 und 14 und 12 und 16, so findet man für das scheinbare Volum des Valerianholzäthers in Dilatometer *B* die Formel:

$$\mathfrak{V} = 3529{,}3 + 3{,}8774\,t + 0{,}0062180\,t^2 + 0{,}000017156\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt:

$$\mathfrak{v} = 1 + 0{,}0010986\,t + 0{,}0000017618\,t^2 + 0{,}0000000048609\,t^3 \quad (2)$$
(*Lgg.* 0,04085 — 3 0,24596 — 6 0,68672 — 9).

Digitized by Google

Die Resultate dieser Formel, wie früher mit den Beobachtungen verglichen, sind:

No.	Temp.	Scheinbares Volum			No.	Temp.	Scheinbares Volum		
		beob.		berechn			beob.		berechn.
1	9 ,2	1,01034		1,01026	5	47°,8	1,05710	—	1,05707
2	12 ,8	1,01437		1,01436	6	48 ,1	1,05746	+	1,05745
3	17 ,8	1,02003		1,02015	7	60 ,8	1,07441	—	1,07440
4	25 ,3	1,02893		1,02901	8	61 ,1	1,07477	+	1,07482

Es verhalten sich die scheinbaren Volume:

No.	bei	wie	zu	
			beobacht.	berechnet.
9 (—) und 13 (—)	58°,4 und 92°,4	1,07114	1,12048	1,12038
10 (—) - 15 (—)	60 ,5 - 95 ,9	1,07400	1,12580	1,12585
11 (+) - 14 (+)	61 ,0 - 93 ,5	1,07468	1,12198	1,12209
12 (+) - 16 (+)	65 ,7 - 96 ,7	1,08116	1,12719	1,12715

143) Die Formel 1), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers F, giebt für das wahre Volum des Valerianholzäthers den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}0011182\, t + 0{,}0000016190\, t^2 + 0{,}0000000068195\, t^3 \qquad \text{(I)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}04852 - 3 \qquad 0{,}20925 - 6 \qquad 0{,}83375 - 9)$$

und die Formel 2), corrigirt für die Glasausdehnung des Dilatometers B:

$$V = 1 + 0{,}0011241\, t + 0{,}0000017898\, t^2 + 0{,}0000000049059\, t^3 \qquad \text{(II)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}05081 - 3 \qquad 0{,}25280 - 6 \qquad 0{,}69072 - 9).$$

Das Mittel aus beiden ist:

$$V = 1 + 0{,}00112115\, t + 00000017044\, t^2 + 0{,}0000000058627\, t^3 \qquad \text{(III)}$$
$$(Lgg. \quad 0{,}04967 - 3 \qquad 0{,}23157 - 6 \qquad 0{,}76810 - 9).$$

Folgende Tabelle enthält die Endresultate beider Versuchsreihen, und das aus ihnen im Mittel folgende wahre Volum für Valerianholzäther:

Temp.	Wahres Volum.			Temp.	Wahres Volum.		
	I.	II.	III. (Mitt.)		I.	II.	III. (Mitt.)
0°	1,00000	1,00000	1,00000	65°	1,08139	1,08198	1,08168
5	1,00563	1,00567	1,00565	70	1,08854	1,08914	1,08884
10	1,01135	1,01142	1,01138	75	1,09585	1,09645	1,09615
15	1,01715	1,01728	1,01721	80	1,10331	1,10389	1,10360
20	1,02306	1,02324	1,02315	85	1,11094	1,11150	1,11122
25	1,02908	1,02930	1,02919	90	1,11872	1,11925	1,11898
30	1,03519	1,03546	1,03532	95	1,12668	1,12715	1,12691
35	1,04141	1,04175	1,04158	100	1,13483	1,13522	1,13503
40	1,04776	1,04813	1,04794	105	1,14315	1,14344	1,14330
45	1,05422	1,05466	1,05444	110	1,15167	1,15184	1,15175
50	1,06081	1,06129	1,06105	115	1,16037	1,16040	1,16038
55	1,06753	1,06806	1,06779	120	1,16927	1,16914	1,16920
60	1,07439	1,07495	1,07467				

Digitized by Google

144) Das spec. Gewicht des Valerianholzäthers fand ich:

mit App. I	0,88662 für 15°,3;	d. i. red.:	0,90155	für 0°.
- - II	0,88687 - 15 ,0;	- - -	0,90150	- -
		Im Mittel	0,901525	für 0°.

Früher fand ich: 0,8806 für 16°; d. i. reducirt 0,8960 für 0°.

Nach meiner neueren Bestimmung des specifischen Gewichts und der Ausdehnung ist das specifische Volum des Valerianholzäthers:

bei 0°	128,66 (für A.G. H=1)	od. 1608,4	(für A.G. O=100)
- 116 ,2	149,58 - - - - - -	- 1869,8	- - - - -

Uebersicht der Resultate der Ausdehnungsversuche.

145) Ich will diesen Aufsatz nicht noch mehr verlängern durch die Discussion der Folgerungen aus den in dem Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen, welche die Gesetzmäfsigkeiten in dem specifischen Volum, dem Siedepunkt und der Ausdehnung durch die Wärme betreffen; ich werde diese Folgerungen in einer besonderen Abhandlung besprechen. Hinsichtlich der Ausdehnung durch die Wärme erscheint es mir zweckmäfsig, die von mir erhaltenen Resultate (ich betrachte als solche die im Mittel aus den verschiedenen Versuchsreihen gefundenen) noch in der Art darzustellen, dafs die Volumsveränderung sichtbar wird, welche gleich grofse Volume der verschiedenen Flüssigkeiten bei ihren respectiven Siedepunkten durch Abkühlung um gleichviel Grade erleiden.

In der folgenden Tabelle ist das Volum einer jeden Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt = 10000 gesetzt, und weiter angegeben, wie grofs das Volum bei 5, 10 .... allgemein bei D^0 unter dem Siedepunkt ist. Der Siedepunkt ist genommen, wie ihn die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche direct ergaben; ich setze diesen beobachteten Siedepunkt (den Ausgangspunkt für jede Columne der Tabelle also, oder die Temperatur, welcher in der entsprechenden Columne das Volum 10000 zukommt) der chemischen Formel jeder Substanz eingeklammert bei.

Digitized by Google

D.	Wasser. HO (100°,0).	Holzgeist. $C_2H_4O_2$ (65°,5).	Alkohol. $C_4H_6O_2$ (78°,4).	Fuselalkohol. $C_{10}H_{12}O_2$ (131°,1).	Aether. C_4H_5O (34°,9).	Aldehyd. $C_4H_4O_2$ (20°,8).	Aceton. C_3H_3O (56°,3).	Benzol. $C_{12}H_6$ (80°,4).	Ameisensäure. $C_2H_2O_4$ (105°,3).
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
5	9963	9933	9933	9927	9915	9914	9920	9931	9942
10	9928	9869	9868	9857	9834	9830	9843	9864	9884
15	9894	9806	9805	9789	9754	9750	9767	9798	9828
20	9862	9745	9744	9723	9677	9673	9693	9733	9772
25	9832	9685	9686	9659	9602	9596	9621	9670	9718
30	9802	9627	9628	9598	9530	—	9551	9607	9664
35	9773	9571	9572	9538	9459	—	9482	9546	9612
40	9747	9515	9518	9480	—	—	9415	9486	9560
45	9723	9460	9465	9424	—	—	9350	9427	9509
50	9701	9406	9412	9370	—	—	9285	9369	9458
55	9679	9352	9361	9317	—	—	9222	9312	9409
60	9660	9299	9311	9266	—	—	9159	9255	9360
65	9643	9246	9262	9216	—	—	—	9200	9312
70	9627	—	9213	9168	—	—	—	9145	9264
75	9614	—	9165	9120	—	—	—	9091	9217
80	9603	—	9117	9074	—	—	—	9037	9170
85	9595	—	—	9029	—	—	—	—	9124
90	9589	—	—	8985	—	—	—	—	9079
95	9587	—	—	8942	—	—	—	—	9034
100	9588	—	—	8900	—	—	—	—	8989
105	—	—	—	8858	—	—	—	—	8944
110	—	—	—	8818	—	—	—	—	—
115	—	—	—	8777	—	—	—	—	—
120	—	—	—	8737	—	—	—	—	—
125	—	—	—	8697	—	—	—	—	—
130	—	—	—	8658	—	—	—	—	—
135	—	—	—	8619	—	—	—	—	—
140	—	—	—	—	—	—	—	—	—
145	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	—	—	—	—	—	—	—	—	—
155	—	—	—	—	—	—	—	—	—
160	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Essigsäure. $C_4H_4O_4$ (117°,3).	Buttersäure. $C_8H_8O_4$ (157°,0).	Ameisenholzäther. $C_4H_4O_4$ (33°,4).	Ameisenäther. $C_6H_6O_4$ (54°,9).	Essigholzäther. $C_6H_6O_4$ (56°,3).	Essigäther. $C_8H_8O_4$ (74°,3).	Butterholzäther. $C_{10}H_{10}O_4$ (95°,9).	Butteräther. $C_{12}H_{12}O_4$ (114°,8).	Valerianholzäther. $C_{12}H_{12}O_4$ (116°,2).	*D.*
10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
9935	9933	9922	9921	9923	9921	9922	9921	9926	5
9872	9867	9846	9845	9848	9843	9845	9845	9852	10
9810	9803	9773	9772	9774	9767	9770	9770	9781	15
9750	9739	9702	9701	9701	9694	9698	9697	9711	20
9690	9677	9632	9631	9631	9622	9626	9626	9642	25
9632	9616	9564	9564	9562	9552	9557	9556	9575	30
9576	9556	9497	9498	9495	9484	9489	9488	9509	35
9520	9497	—	9433	9429	9417	9423	9422	9445	40
9466	9439	—	9369	9365	9352	9358	9356	9381	45
9412	9382	—	9306	9303	9288	9295	9293	9320	50
9359	9326	—	9243	9243	9226	9234	9231	9259	55
9307	9271	—	—	—	9165	9173	9170	9202	60
9256	9217	—	—	—	9105	9114	9110	9141	65
9207	9164	—	—	—	9046	9056	9052	9084	70
9157	9112	—	—	—	8988	8999	8994	9028	75
9108	9060	—	—	—	—	8943	8938	8973	80
9059	9009	—	—	—	—	8889	8882	8919	85
9012	8959	—	—	—	—	8834	8828	8866	90
8964	8909	—	—	—	—	8782	8774	8814	95
8917	8860	—	—	—	—	—	8721	8763	100
8870	8812	—	—	—	—	—	8669	8712	105
8823	8765	—	—	—	—	—	8618	8663	110
8777	8718	—	—	—	—	—	8567	8614	115
8731	8671	—	—	—	—	—	—	—	120
—	8625	—	—	—	—	—	—	—	125
—	8579	—	—	—	—	—	—	—	130
—	8534	—	—	—	—	—	—	—	135
—	8489	—	—	—	—	—	—	—	140
—	8445	—	—	—	—	—	—	—	145
—	8401	—	—	—	—	—	—	—	150
—	8357	—	—	—	—	—	—	—	155
—	8313	—	—	—	—	—	—	—	160

Digitized by Google

III. *Ueber die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre und über die Intensität des durch die Atmosphäre reflectirten Sonnenlichts* [1]); *von* R. Clausius *in Berlin.*

Es ist ein für alle unsere Lebensverhältnisse höchst wichtiger Umstand, dafs wir auf der Erdoberfläche das Tageslicht nicht blofs unmittelbar von der Sonne, sondern auch von der Atmosphäre erhalten, indem diese einen Theil des durch sie hindurchgehenden Sonnenlichts auffängt und reflectirt. Dennoch haben wir nur sehr geringe Kenntnisse über diesen Gegenstand. Man hat weder die Lichtmenge, die wir dem Himmel im Ganzen unter verschiedenen Umständen verdanken, noch die Helle, mit der er uns an seinen einzelnen Punkten erscheint, genügend untersucht. Die Gründe dafür sind leicht zu erkennen. Die practischen Bestimmungen, d. h. Beobachtungen und Messungen, finden ein natürliches Hindernifs in der Unvollkommenheit unserer Methoden die Lichtstärke zu messen, und dieser Mangel an zuverlässigen Beobachtungswerthen hat seinerseits wieder dazu beigetragen, auch das Interesse für die theoretischen Untersuchungen zu vermindern.

Man sollte indessen diese letzteren nicht so ganz vernachlässigen. Sie führen zunächst doch zu allgemeinen Formeln, welche erkennen lassen, was für Umstände bei den Erscheinungen überhaupt Einflufs haben, und welcher Art dieser Einflufs ist. Um mittelst dieser Formeln zu bestimmten Zahlenwerthen zu gelangen, mufs man freilich vorher gewisse Lücken in unseren Kenntnissen durch Hypothesen ausfüllen, und dadurch verlieren die Resultate an Zuverlässigkeit; aber einerseits werden sie wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes doch Interesse behalten, und ande-

1) Auszug aus zwei, im *Journal für reine und angewandte Mathematik* (Bd. 34 und 36) vollständig erschienenen Abhandlungen.

Digitized by Google

rerseits ist es gerade die consequente Durchführung irgend einer Hypothese mit allen ihren Folgen, welche am besten zu Resultaten führen kann, die sich mit der Wirklichkeit vergleichen lassen, und dadurch zur Bestätigung oder Widerlegung der Hypothese selbst beitragen, wozu besonders die Polarisationserscheinungen des Himmelslichts geeignete Anknüpfungspunkte darbieten möchten.

Ein solcher Versuch, die lichtzerstreuenden und leuchtenden Wirkungen der Atmosphäre durch theoretische Betrachtungen näher zu bestimmen, bildet den Inhalt der oben bezeichneten Abhandlungen.

Was zunächst die früheren Arbeiten über den Gegenstand betrifft, so existiren überhaupt nur wenige, und als die vollständigste kann wohl die bezeichnet werden, welche Lambert in seiner *Photometria* mittheilt. Er führt indessen die allgemeinen Untersuchungen nicht bis zu Ende, da dieselben bei seiner Betrachtungsweise zu schwierig werden, und in denjenigen Resultaten, welche er hinlänglich entwickelt hat, um sie zu numerischen Berechnungen gebrauchen zu können, sind der Vereinfachung wegen Voraussetzungen gemacht, die zu weit von der Wahrscheinlichkeit abweichen, als dafs man den gewonnenen Zahlenwerthen noch einiges Vertrauen schenken könnte.

Indem nämlich das Sonnenlicht die Atmosphäre durchscheint, langt ein Theil desselben ungehindert an der Erdoberfläche an, ein anderer aber wird unterwegs von den Lufttheilchen aufgefangen. Dieses aufgefangene Licht nun kann zum Theil absorbirt werden, so dafs es für unsere Wahrnehmung überhaupt verloren geht, der übrige Theil wird dann aber durch Reflexion nach allen Richtungen hin zerstreut werden.

Die Menge des absorbirten Lichts betrachtet Lambert als so geringe, dafs er sie ganz vernachlässigt. Nun ist es allerdings richtig, dafs wir über eine solche Absorption in der Luft durchaus nichts Bestimmtes wissen [1]); doch mufste

1) Bouguer (*Optice*) schliefst aus einer Beobachtung, welche er in Amerika gemacht hat, dafs nur $\frac{1}{363}$ des aufgefangenen Lichts reflectirt werde.

Digitized by Google

sie wenigstens in den *allgemeinen* Entwicklungen berücksichtigt werden, damit man erkennen könne, welchen Einfluſs ihre Existenz auf die Resultate üben würde. Man darf dabei wohl ohne Bedenken annehmen, daſs innerhalb ein und desselben unvollkommen durchsichtigen Mittels die Menge des absorbirten Lichts zu der des zerstreuten immer in gleichem Verhältnisse stehe, so daſs also stets derselbe aliquote Theil des ganzen aufgefangenen Lichts durch Reflexion zerstreut werde. Dieser Bruch sey für die Luft mit ϱ bezeichnet. Kennt man daher den Verlust (M), den eine Lichtmenge bei ihrem Durchgange durch die Luft erleidet, so ist der reflectirte Theil $=\varrho M$, und der absorbirte $=(1-\varrho)M$. Von dem ersteren soll ferner angenommen werden, daſs er unter den gewöhnlichen Reflexionsgesetzen stehe.

Was nun diesen wirklich reflectirten Theil weiter betrifft, so fragt es sich, in welcher Weise er rings umher zerstreut werde. Lambert nimmt an, er werde nach allen Richtungen gleich stark reflectirt. Das setzt voraus, daſs bei den reflectirenden Körpertheilchen in der Atmosphäre die Stärke der Reflexion von dem Einfallswinkel unabhängig sey; und doch weiſs man, daſs bei allen spiegelnden Körpern in dieser Beziehung bedeutende Unterschiede stattfinden. Z. B. für Wasser hat schon Bouguer beobachtet, daſs sich die unter den Einfallswinkeln 0 und $89^\circ \frac{1}{2}$ reflectirten Lichtmengen wie 1 : 40 verhalten. Demnach ist Lambert's Annahme zu unwahrscheinlich, um sie gelten zu lassen.

Man muſs jedenfalls die Intensität des nach verschiede-

Doch beruhen seine Schlüsse auf Annahmen, die durchaus nicht verbürgt sind. Aus denselben Zahlen, von denen er ausgeht, würde nach anderen Principien, welche mir naturgemäſser scheinen, der Werth $\frac{1}{4}$ folgen, und wenn man jene Zahlen, die zum Theil sehr unsicher sind, nur innerhalb der Gränzen dieser wahrscheinlichen Unsicherheit verändert, so kann man selbst den Werth 1 erhalten, d. h. daſs *alles* aufgefangene Licht reflectirt würde, und also gar keine Absorption stattfände. Jedenfalls sieht man daraus, daſs jene Beobachtung noch nicht hinreicht, um ein zuverlässiges Resultat zu ziehen.

Digitized by Google

nen Richtungen reflectirten Lichts als Function des Einfallswinkels betrachten, oder was bequemer ist, als Function desjenigen Winkels (φ), welchen der reflectirte Strahl mit der Fortsetzung des directen bildet.

Für die in der Atmosphäre vorgehenden Reflexionen sey diese Function durch

$$F(\varphi)$$

bezeichnet, und die in ihr geltende Einheit durch folgende Bedingung festgestellt. Wenn eine gewisse Lichtmenge durch Reflexion in der Atmosphäre nach allen Seiten zerstreut wird, so soll der Antheil, welcher davon wirklich nach einer bestimmten Richtung geht, sich zu demjenigen, der dort hingehen würde, wenn gleichförmige Zerstreuung stattfände, verhalten, wie

$$F(\varphi) : 1.$$

Obwohl sich über den Gang dieser Function schon Einiges aus der Analogie der sonstigen Reflexionserscheinungen mit Sicherheit schliefsen läfst, so kann doch eine genauere Kenntnifs derselben erst aus der Bekanntschaft mit der Natur der reflectirenden Bestandtheile in der Atmosphäre hervorgehen. Für jetzt darf sie also in die allgemeinen Entwicklungen nur als eine unbekannte Function eingeführt werden, eben so wie die oben erwähnte Constante ϱ, und so lange über diese beiden Gröfsen nichts Näheres festgesetzt ist, kann man durch mathematische Betrachtungen nicht weiter gelangen, als zu Formeln, in welchen sie enthalten sind. Um also von diesen auch eine Anwendung zu numerischen Berechnungen machen, und zwar gleich neben jeder gewonnenen allgemeinen Formel die entsprechenden Zahlenwerthe anführen zu können, wird es zweckmäfsig seyn, das Wesentliche über die zur Bestimmung jener Gröfsen nöthigen Hypothesen vorauszuschicken.

Was zunächst die Absorption betrifft, so ist diese, da sich kein Werth für sie als besonders wahrscheinlich aufstellen läfst, in der numerischen Berechnung überhaupt vernachlässigt, d. h. es ist $\varrho = 1$ gesetzt.

Zur Bestimmung der Function $F(\varphi)$ dagegen ist eine

Digitized by Google

Hypothese gewählt, welche schon mehrfach von bedeutenden Physikern ausgesprochen, und besonders zur Erklärung der blauen Farbe des Himmels, und der Morgen- und Abendröthe sehr bequem ist. Sie besteht darin, dafs die Reflexion nicht von der Luft selbst bewirkt werde, sondern von den in ihr schwebenden Dunstbläschen, welche bei klarem Wetter, wo sie ihrer Auflösung nahe sind, nur aufserordentlich dünn seyn können. Bei dieser Voraussetzung braucht man also für die Bestimmung von $F(\varphi)$ nur zu betrachten, was mit dem Lichte vorgeht, welches von der Sonne auf ein solches Bläschen fällt.

Ein Theil davon wird gerade hindurchgehen, der andere aber, welchen das Bläschen reflectirt, wird dabei nach allen möglichen Richtungen hin zerstreut werden, und zwar so, dafs die Intensitäten nach den verschiedenen Richtungen verschieden sind. Um für diese Intensitäten einen zu weiteren Anwendungen brauchbaren Ausdruck zu erhalten, ist es am vortheilhaftesten, dieselben für eine Reihe bestimmter Werthe von φ wirklich zu berechnen, und dann eine Function zu suchen, welche, ohne zu schwerfällig zu seyn, doch den gefundenen Zahlen so genau wie möglich entspricht. Eine solche Rechnung ist in der zweiten Abhandlung ausgeführt [1]); da sie aber wegen der vielfachen Reflexionen, die in dem Bläschen vorgehen, etwas weitläufig wird, so möge hier nur das Resultat derselben folgen. Es hat sich nämlich gefunden, dafs die in Rede stehende Function $F(\varphi)$ bei der angenommenen speciellen Hypothese hinlänglich genau dargestellt wird durch die Formel:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}4760 + 6{,}4366 \sin^4 \frac{1}{2}(130^\circ - \varphi) \text{ oder} \\ C + A \sin^4 \frac{1}{2}(k - \varphi) \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

wenn man setzt:

$$C = 0{,}4760 \;;\; A = 6{,}4366 \;;\; k = 130^\circ \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1a)$$

1) Eine vorläufige Uebersicht der gefundenen Werthe ist schon in der 1sten Abh. (Tabelle II) mitgetheilt. Dieselben sind aber, wie der Verf. nachträglich bemerkt hat, durch einen Rechnungsfehler unrichtig geworden, und es gelten dafür die in der 2ten Abhandlung (Tabelle I) befindlichen, wo zugleich die wenigen deshalb nöthigen Aenderungen in den früher berechneten Constanten angeführt sind.

Digitized by Google

Aufser den Gröfsen ϱ und $F(\varphi)$ kommen in den Formeln noch zwei Constante vor, welche sich nicht allgemein angeben lassen, da sie für verschiedene Orte und Zeiten verschieden sind. In den numerischen Berechnungen sind daher für dieselben gewisse Mittelwerthe angenommen, die weiter unten erwähnt werden sollen.

Wir wenden uns nun zu den Untersuchungen selbst.

Um die Vorgänge in der Atmosphäre zu betrachten, mufs man zunächst die Gestalt derselben kennen. Sie ist eine Kugelschicht, die sich aber im Verhältnifs zu ihrer Dicke so langsam krümmt, dafs es in ihren lichtzerstreuenden Wirkungen für alle Fälle, wo die Sonne 10° oder noch höher über dem Horizonte steht, keinen erheblichen Unterschied hervorbringt, wenn man sie als eine ebene, nach allen Seiten hin unendlich ausgedehnte Schicht ansieht. Diese Annahme ist bei allen nachfolgenden Entwicklungen gemacht. Dadurch sind also auch die gefundenen Resultate auf die Gränze beschränkt, dafs sie nur so lange gültig bleiben, als die Sonne wenigstens 10° vom Horizonte entfernt ist. Der Fall, wenn sich die Sonne in der Nähe des Horizontes befindet, bedarf noch einer besonderen Behandlung, da alsdann die Krümmung der Atmosphäre von Einflufs ist, und natürlich die Rechnungen weitläufiger macht. — Hat man nun aber einmal die Atmosphäre als eben angenommen, so macht es dann durchaus keinen Unterschied weiter, ob man die Verminderung ihrer Dichtigkeit in der Höhe berücksichtigt oder nicht. Man kann sich also, ohne dadurch eine weitere Beschränkung nöthig zu machen, die Atmosphäre so zusammengedrückt denken, dafs sie überall gleich dicht ist.

Verbreitet sich nun durch irgend ein in sich gleichförmiges unvollkommen durchsichtiges Mittel ein Lichtstrahl, so gilt für die allmälige Schwächung desselben folgendes Gesetz: die nach Durchlaufung eines gewissen Weges (x) noch übrige Intensität verhält sich zu der ursprünglichen wie:

$$e^{-\delta . x} : 1 \quad [1] \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

1) Eine Beschränkung dieses Gesetzes wird weiter unten erwähnt werden.

wo δ eine von der Natur des Mittels abhängige Constante und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Nach diesem Gesetze wird auch die Intensität der Sonnenstrahlen geschwächt, indem sie, um zur Erdoberfläche zu gelangen, erst die Atmosphäre durchdringen müssen. Die Länge des zu durchlaufenden Weges ist um so gröſser, je tiefer die Sonne steht. Sey nämlich die reducirte Höhe der Atmosphäre ein für allemal mit h, und der veränderliche Zenithabstand der Sonne mit γ bezeichnet, so ist jener Weg $= h \sec\gamma$, und folglich haben die Sonnenstrahlen, deren ursprüngliche Intensität $=1$ gesetzt wird, bei ihrer Ankunft an der Erdoberfläche nur noch die Intensität:

$$\left.\begin{array}{l} e^{-\delta . h \sec\gamma} \quad \text{oder} \\ e^{-ca} \end{array}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

wenn zur Abkürzung gesetzt wird:

$$\delta . h = a \quad ; \quad \sec\gamma = c. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3a)$$

Die hier vorkommende Gröſse a ist eine der oben (S. 299) erwähnten Constanten. Zu ihrer Bestimmung haben schon Bouguer und Lambert Versuche angestellt, deren Resultate aber sehr von einander abweichen. Steht nämlich die Sonne im Zenith, so geht der Ausdruck (3) über in e^{-a}, und für diesen geben sie folgende Werthe an:

$$e^{-a} \begin{array}{ll} \text{nach Bouguer} & =0{,}8123 \\ \text{nach Lambert} & =0{,}59. \end{array}$$

Viele spätere Versuche haben gezeigt, daſs die Wahrheit zwischen beiden liegt, und da sich diese Gröſse überhaupt nicht allgemein bestimmen läſst, sondern von den verschiedenen Witterungsverhältnissen abhängt, so sey hier für die numerischen Berechnungen ein Mittelwerth angenommen, nämlich:

$$e^{-a} = 0{,}75,$$

woraus folgt:

$$a = 0{,}2876819 \ldots \quad (4)$$

Kennt man demnach für jeden Stand der Sonne die *Intensität* des ankommenden Sonnenlichts, so läſst sich daraus auch leicht weiter auf die *Menge* desselben schlieſsen.

Digitized by Google

Denkt man sich zuerst die Erde ohne Atmosphäre, so ist klar, dafs die Lichtmenge, welche die Sonne in ihren verschiedenen Stellungen auf irgend ein Flächenstück des Erdbodens werfen würde, proportional dem Cosinus ihres Zenithabstandes seyn müfste; und da dasselbe für jedes andere Flächenstück auch gilt, so kann man es allgemein von der Erdoberfläche aussprechen, so weit man dieselbe als eben betrachten darf. Wird also die Lichtmenge, welche die Sonne uns zusendet, wenn sie im Zenith steht, als Einheit genommen, so ist die entsprechende Menge für jeden anderen Stand der Sonne ausgedrückt durch:

$$\cos\gamma \text{ oder } \frac{1}{c} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

Nachdem dieses Licht aber in dem durch (3) bestimmten Verhältnisse geschwächt ist, so beträgt die wirklich unten ankommende Menge nur noch:

$$\frac{e^{-ca}}{c} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

Der Verlust (M), den das Licht in der Atmosphäre erlitten hat, ist also:

$$M = \frac{1-e^{-ca}}{c},$$

und daraus folgt, dafs nun die Menge:

$$\varrho M = \varrho \frac{1-e^{-ca}}{c}, \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

durch Reflexion in der Atmosphäre zerstreut ist.

Diese Lichtmenge nun ist es hauptsächlich, durch welche der Himmel uns hell erscheint. Ehe sie aber die Atmosphäre verlassen kann, ist ein Theil derselben noch wiederholten ähnlichen Processen unterworfen. Von der gefundenen Lichtmenge ϱM geht nämlich ein Theil abwärts, ein anderer aufwärts; beide aber werden, ehe sie die untere oder obere Gränze der Atmosphäre erreichen, erst bedeutend geschwächt, und es bleibt nun ein Theil durch zweite Reflexion abermals in der Atmosphäre zerstreut. Diesem ergeht es eben so, und man erhält noch Lichtmengen, die zum dritten, vierten etc. Male reflectirt sind. Alle

Digitized by Google

diese müssen berücksichtigt werden; doch erkennt man leicht, dafs zwischen ihnen ein wesentlicher Unterschied obwaltet. Es ist schon oben erwähnt, dafs das Licht nach einmaliger Reflexion noch nicht als gleichförmig zerstreut zu betrachten ist, sondern eine eigene Function $F(\varphi)$ für die Art der Zerstreuung aufgestellt werden mufs. Bei der zum zweiten Male, und noch mehr bei den zum dritten, vierten etc. Male reflectirten Lichtmengen kann man dagegen die Gleichförmigkeit der Zerstreuung ohne Bedenken annehmen, und daher lassen sich diese in der Untersuchung alle zusammenfassen, während das nur Einmal reflectirte Licht eine eigenthümliche Behandlung erfordert.

Demnach mufste es die erste Aufgabe seyn, zu bestimmen, wie viel von dem Einmal reflectirten Lichte als solches wirklich zur Erdoberfläche oder in den Weltenraum gelange, und wie viel dagegen unterwegs wieder verloren gehe, also theilweise zum zweiten Male zerstreut werde.

Diese Sonderung ist die Aufgabe der ersten Abhandlung. Sie ist dort zunächst unter der Annahme ausgeführt, dafs schon das Einmal reflectirte Licht gleichförmig zerstreut sey, und das Resultat dieser Rechnung ist folgendes. Die nach unten und oben zu *gesandten* Lichtmengen würden in diesem Falle jede die Hälfte der ganzen Menge ϱM betragen, während die wirklich unten und oben *anlangenden* Mengen ϱL und $\varrho L'$ bestimmt würden durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \varrho L &= \frac{\varrho e^{-ca}}{2c^2}\left\{c(e^b-1)+[(ca-1)e^{ca}+1](l+\log a)-(ca-1)e^{ca}.R_1+R_2\right\} \\ \varrho L' &= \frac{\varrho}{2c^2}\left\{c(1-e^{-b'})-[(ca+1)e^{-ca}-1](l+\log a)+(ca+1)e^{-ca}.R_1-R_3\right\} \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

wenn zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\left.\begin{aligned} b &= (c-1)a \quad ; \quad b' = (c+1)a \\ R_1 &= a - \frac{a^2}{2.2!} + \frac{a^3}{3.3!} - \ldots\ldots \\ R_2 &= b + \frac{b^2}{2.2!} + \frac{b^3}{3.3!} + \ldots\ldots \\ R_3 &= b' - \frac{b'^2}{2.2!} + \frac{b'^3}{3.3!} - \ldots\ldots \end{aligned}\right\} \ldots\ldots (8a)$$

Digitized by Google

Die Verluste der beiden Lichtmengen auf ihren Wegen würden sich hieraus durch einfaches Abziehen ergeben, nämlich $\frac{1}{2}\varrho M - \varrho L$ und $\frac{1}{2}\varrho M - \varrho L'$.

Diese Ausdrücke erleiden natürlich noch eine Abänderung, wenn man die Ungleichförmigkeit der Zerstreuung in Betracht zieht, und um dabei zu vollständig bestimmten Resultaten zu gelangen, mufs man die Form der Function $F(\varphi)$ kennen. Durch die Betrachtung der aus den Gleichungen (8) folgenden Zahlenwerthe wird man jedoch noch auf eine Erleichterung geführt. Die Hauptgröfse für die beabsichtigte Sonderung, der Verlust des nach oben und unten gehenden Lichts zusammengenommen, welchen wir mit ϱN bezeichnen wollen, läfst sich schon ohne die genauere Kenntnifs von $F(\varphi)$ mit grofser Annäherung durch eine sehr einfache Gleichung bestimmen, nämlich:

$$\frac{\varrho N}{\varrho M} = 0{,}325 + 0{,}675\, r - r . a \frac{e^{-ca}}{M} \quad \ldots\ldots\ldots (9)$$

wo nur noch die Constante r von der besonderen Gestalt der Function $F(\varphi)$ abhängt. Bestimmt man diese Constante mit Hülfe der Hypothese von den Dampfbläschen, so geht die Gleichung über in:

$$\frac{\varrho N}{\varrho M} = 0{,}5222 - 0{,}08405 \frac{e^{-ca}}{M} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9a)$$

und daraus ergiebt sich z. B. folgende Reihe von Werthen:

I.

γ.	$\frac{\varrho N}{\varrho M}$.
0°	0,270
20	0,272
40	0,281
60	0,306
70	0,336
80	0,409

Will man dagegen die Verluste des nach unten und nach oben gehenden Lichts *einzeln* bestimmen, so mufs man wieder zu den Formeln (8) zurückgehen, und untersuchen, welche Modificationen dieselben erfordern, wenn man die

Digitized by Google

Ungleichförmigkeit der Zerstreuung berücksichtigt. Doch auch diese werden keine bedeutende Schwierigkeit verursachen, indem es dabei auf eine grofse Genauigkeit nicht ankommt. Nimmt man z. B. wieder die Hypothese der Dampfbläschen, so genügen die schon gewonnenen Resultate. Aus der Betrachtung der angeführten Form von $F(\varphi)$ (1) ergiebt sich nämlich, dafs man den Verlust des nach oben gehenden Lichts ohne bedeutenden Fehler so annehmen kann, wie er bei gleichförmiger Zerstreuung stattfinden würde, und durch die zweite der Gleichungen (8) ausgedrückt ist. Wenn man diesen alsdann von dem ganzen Lichtverluste ($9a$) abzieht, so erhält man auch den Verlust des nach unten gehenden Lichts.

Nachdem diese Sonderung vollbracht ist, kann man nun zu den vorgesetzten Bestimmungen übergehen, für welche sich zwei wesentlich verschiedene Gegenstände darbieten: 1) Die Menge des Lichts, welches wir vom Himmel im Ganzen erhalten, 2) die Helle des Himmels an seinen verschiedenen Punkten.

Es sey also zuerst die Aufgabe gestellt, *zu bestimmen, wie viel Licht ein Stück der Erdoberfläche empfange, wenn es der Beleuchtung des ganzen Himmelsgewölbes ausgesetzt ist.*

Diese Betrachtung mufs wieder in einige Unterabtheilungen zerfallen, da, wie schon erwähnt, die verschiedenen in der Atmosphäre zerstreuten Lichtmengen eine verschiedene Behandlung erfordern. Zunächst handelt es sich um die Lichtmenge, *welche als Einmal reflectirt zur Erde gelangt.* Dieselbe ergiebt sich aus den schon gewonnenen Resultaten, sobald man bestimmt hat, wie viel Licht durch die erste Reflexion der Erde *zugesendet* wird; diese letztere Bestimmung aber erfordert die Kenntnifs der Function $F(\varphi)$. Würde nämlich bei der ersten Reflexion das Licht gleichförmig zerstreut, so würde von der ganzen Menge ϱM die Hälfte nach unten und die Hälfte nach oben gehen. In der Wirklichkeit aber können bedeutende Abweichungen von dieser Gleichheit stattfinden, die je nach dem Stande der Sonne verschieden seyn werden. Bei der

Hy-

Digitized by Google

Hypothese der Dampfbläschen ergiebt sich, z. B. wenn man für den Zenithabstand der Sonne $=\gamma$ die nach unten gehende Lichtmenge mit $p\varrho M$ bezeichnet, folgende Zahlenreihe:

II.

γ.	p.	γ.	p.
0°	0,7530	60°	0,6568
10	0,7512	65	0,6359
20	0,7452	70	0,6126
30	0,7342	75	0,5870
40	0,7167	80	0,5594
50	0,6913	90	0,5

Kennt man nun diese nach unten zu *gesandte* Lichtmenge für jeden Stand der Sonne, so braucht man davon nur den Verlust, den sie unterwegs noch erleidet, nach dem oben angegebenen Verfahren abzuziehen, um die unten *anlangende* Menge zu erhalten.

Es mufs nun die Bestimmung desjenigen Lichtes folgen, welches erst *nach mehrfacher Reflexion zur Erde gelangt.*

Die Menge des durch die zweite Reflexion in der Atmosphäre zerstreuten Lichtes ist schon bekannt, denn der Verlust (ϱN) des Einmal reflectirten ist durch die Gleichung (9) bestimmt, und damit zugleich die Menge des zum zweiten Male reflectirten.

$$\varrho^2 N.$$

Es mufs nun untersucht werden, wie viel von diesem Lichte zur Erde gelange, und wie viel zum dritten Male zerstreut werde. Von diesem letzteren gilt dann ganz dasselbe wie von $\varrho^2 N$, und wir können sogleich auf die ganze Reihe weiter schliefsen.

Die dabei nöthigen Entwicklungen führen auf folgende Constante, die der Kürze wegen mit v bezeichnet werde:

$$v=\frac{1-e^{-a}}{2a}+\frac{e^{-a}}{2}-\frac{a}{2}\int_a^\infty \frac{e^{-x}}{x}\,dx. \quad \ldots . \; (10)$$

Diese mufs zuerst berechnet werden, was keine Schwierigkeit hat, sobald man a kennt. Nimmt man z. B. für a den Mittelwerth aus Gleichung (4), so erhält man:

Digitized by Google

$$v = 0{,}67474 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10a)$$

Ist diese Constante bestimmt, so hat man gleich folgende unendliche Reihe von Werthen:

Durch zweite Reflexion zerstreute Lichtmenge	$=\varrho^2 N$	(11)
Davon zur Erde gelangende	$=\varrho^2 N \frac{1}{2} v$	
Durch dritte Reflexion zerstreute	$=\varrho^3 N(1-v)$	
Davon zur Erde gelangende	$=\varrho^3 N(1-v)\frac{1}{2}v$	
Durch vierte Reflexion zerstreute	$=\varrho^4 N(1-v)^2$	
Davon zur Erde gelangende	$=\varrho^4 N(1-v)^2\frac{1}{2}v$	

u. s. f.

Die sämmtlichen hier als zur Erde gelangend bezeichneten Lichtmengen müssen zusammengefafst werden. Sie bilden eine geometrische Reihe, deren Summe

$$=\tfrac{1}{2}\varrho^2 N \frac{v}{1-\varrho(1-v)} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

ist, und diese drückt die ganze Lichtmenge aus, welche nach mehrfacher Reflexion zur Erde gelangt. Setzt man in diesem Ausdrucke $\varrho = 1$, so geht er über in $\frac{1}{2}N$, d. h. wenn keine Absorption stattfände, so würde von dem Lichte, welches zum zweiten Male reflectirt ist, wie viele Reflexionen in ihm auch noch vorgehen mögen, endlich die Hälfte zur Erde, und die Hälfte in den Weltenraum gelangen.

Nun ist zwar alles den directen Sonnenstrahlen entzogene Licht in Rechnung gebracht, aber es ist noch eine andere Lichtquelle zu berücksichtigen. Die Erde selbst nämlich als erleuchtete Fläche sendet einen Theil des empfangenen Lichtes wieder aus, und von diesem wird ihr wiederum ein Theil durch Reflexion in der Atmosphäre zurückgeschickt. Es bleiben also noch *diese secundären Wirkungen zu betrachten.*

Sey L die Lichtmenge, welche die Erde von der Sonne theils direct, theils nach Reflexionen empfängt, so soll LA den Theil bezeichnen, den sie davon wieder aussendet. Die darin vorkommende Gröfse A, welche die zweite der S. 299 erwähnten Constanten ist, kann nach Verschiedenheit des Bodens sehr verschieden seyn, und mufs also für besondere Fälle auch eigens bestimmt werden. Als durchschnittlichen Werth giebt Lambert

Digitized by Google

$$A=\tfrac{1}{12} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

an. Kennt man demnach die von der Erde ausgesandte Lichtmenge, so mufs man ferner bestimmen, wie viel davon unmittelbar in den Weltenraum gelangt, und wie viel dagegen von der Atmosphäre aufgefangen wird. Für die erstere Menge ergiebt sich folgender Ausdruck:

$$LA.u \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

wenn man zur Abkürzung gesetzt hat:

$$u=\frac{e^{-a}}{a^2}-\frac{e^{-a}}{a}+\int_a^\infty \frac{e^{-x}}{x}dx \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14a)$$

Diese Constante u ist der früher gewonnenen (v) ganz ähnlich, und kann eben so berechnet werden. Nimmt man z. B. für a wieder den Werth aus (4), so kommt:

$$u=0{,}61178 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14b)$$

Nachdem u bestimmt ist, kann man leicht weiter schliefsen. Die in der Atmosphäre zerstreut bleibende Lichtmenge ist offenbar:

$$=LA.\varrho(1-u);$$

doch ist deren Zerstreuung nicht ganz gleichförmig, sondern es geht mehr davon nach oben als nach unten. Die Rechnung wird indessen hinlänglich genau, wenn man $\frac{1}{5}$ dieser Lichtmenge von vorne herein für die Erde verloren giebt, und dafür die übrigen $\frac{4}{5}$ als gleichförmig zerstreut ansieht. Somit ist die zu betrachtende Lichtmenge:

$$=LA.\tfrac{4}{5}\varrho(1-u) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

und mit ihr kann man gerade so verfahren, wie früher mit $\varrho^2 N$, und findet dadurch die zur Erde gelangende Lichtmenge:

$$=LA.\tfrac{2}{5}\varrho(1-u)\frac{v}{1-\varrho(1-v)}.$$

Von dieser strahlt aber die Erde wieder einen Theil aus, und empfängt abermals einen Theil durch die Atmosphäre zurück, und in derselben Weise setzen sich diese Processe in's Unendliche fort; doch gelangt man dadurch auch hier zu einer geometrischen Reihe, deren Summe die ganze Licht-

Digitized by Google

menge ausdrückt, welche die Erde ihrer eigenen Ausstrahlung verdankt. Diese ist:

$$L\frac{Aw}{1-Aw} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

wenn man noch zur Abkürzung gesetzt hat:

$$w=\tfrac{2}{3}\varrho(1-u)\frac{v}{1-\varrho(1-v)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16a)$$

Hiemit ist endlich der Kreis der Lichtmengen, welche die Erde vom Himmel empfängt, abgeschlossen, indem für jede derselben eine allgemeine Formel gewonnen, oder das Verfahren zu ihrer Bestimmung angegeben ist. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer nach diesen Formeln beispielsweise ausgeführten numerischen Berechnung. Die Annahme, welche dabei über die in denselben vorkommenden unbestimmten Gröfsen gemacht sind, und der Rechnung zu Grunde liegen, sind schon im Verlaufe des Vorigen mitgetheilt; sie mögen jedoch zur Uebersicht hier noch einmal zusammengestellt werden. 1) $F(\varphi)$ ist gemäfs der Hypothese von den Dampfbläschen bestimmt, 2) es ist keine Absorption berücksichtigt, also $\varrho=1$ gesetzt, 3) $a=0{,}2876819\ldots$ (Gleichung 4), 4) $A=\frac{1}{12}$ (Gleichung 13).

III.

Zenithabstand der Sonne.	Menge des direct. Sonnenlichtes, wenn es nicht durch die Atm. geschwächt würde.	Menge des directen Sonnenlichtes nach der Schwächung durch die Atm.	Menge des Einmal reflectirten Sonnenlichtes.	Menge des mehrfach reflectirten Sonnenlichtes.	Menge des von der Erde ausgehenden und wieder zurückgeschickten Lichtes.	Ganze Lichtmenge, welche die Erde vom Himmel empfängt.	Ganze Lichtmenge, welche die Erde überhaupt empfängt.
0°	1	0,75	0,14013	0,03375	0,01211	0,18599	0,93599
10	0,98481	0,73533	0,13932	0,03376	0,01190	0,18498	0,92031
20	0,93969	0,69188	0,13691	0,03376	0,01132	0,18199	0,87387
30	0,86603	0,62124	0,13249	0,03377	0,01033	0,17659	0,79783
40	0,76604	0,52620	0,12547	0,03376	0,00899	0,16822	0,69442
50	0,64279	0,41087	0,11496	0,03369	0,00734	0,15599	0,56686
60	0,5	0,28125	0,09943	0,03347	0,00542	0,13832	0,41957
65	0,42262	0,21395	0,08893	0,03321	0,00440	0,12654	0,34049
70	0,34202	0,14749	0,07581	0,03267	0,00336	0,11184	0,25933
75	0,25882	0,08517	0,05909	0,03151	0,00231	0,09291	0,17808
80	0,17365	0,03313	0,03739	0,02867	0,00130	0,06736	0,10049

Digitized by Google

Man kann nun zu dem zweiten der oben erwähnten Gegenstände, welche sich bei der Betrachtung des Himmels darbieten, übergehen, und es sey also die Aufgabe gestellt, *die Helle zu bestimmen, mit welcher uns der Himmel an seinen verschiedenen Punkten erscheint.*

Dabei ist es nöthig, vorläufig die Principien festzustellen, nach welchen diese Bestimmung geschehen mufs. Man denke sich die Atmosphäre in unendlich viele horizontale Schichten getheilt, und betrachte zuerst die Wirkungen Einer solchen Elementarschicht. Die Lichtmenge, welche irgend ein Stück derselben versendet, läfst sich aus dem Früheren bestimmen, und sie möge für eine Flächeneinheit der Schicht mit λ bezeichnet werden. Es fragt sich nun, wie man von dieser Lichtmenge auf die Helle der Schicht schliefsen kann. Ohne auf die Betrachtungen, die dahin führen, näher einzugehen, soll hier nur das Resultat derselben angegeben werden.

Sey der Winkel, den die Richtung nach dem Auge des Beobachters mit der Normale auf der Schicht bildet, $=\beta$, und der Radius der Sonnenscheibe, der etwa 16′ beträgt, $=\sigma$, so ist die Helle, mit der die Schicht erscheint:

für den Fall, dafs λ gleichförmig zerstreut ist, $=\frac{\sigma^2}{4} sec\, \beta . \lambda$ (17)

- - - - - gemäfs $F(\varphi)$ - - $=\frac{\sigma^2}{4} F(\varphi) sec\, \beta . \lambda$ (17a)

wobei die Helle der Sonne, wie sie einem Beobachter aufserhalb der Atmosphäre erscheinen würde, als Einheit gesetzt ist. Diese durch (17) oder (17*a*) ausgedrückte Helle würde, wenn sich zwischen dem Beobachter und der Schicht keine Luft mehr befände, von der Entfernung der Schicht ganz unabhängig seyn; da aber die Strahlen, ehe sie zum Beobachter gelangen, noch geschwächt werden, so mufs man in dieser Beziehung die Entfernung berücksichtigen. Auch noch aus einem anderen Grunde ist die Höhe, in welcher sich die Schicht befindet, von Einflufs: indem nämlich λ nicht eine Constante ist, sondern von dieser Höhe abhängt. Die Wirkungen beider Umstände können aber

Digitized by Google

leicht in die gegebenen Formeln mit eingeführt werden, und somit läfst sich die Helle, mit der eine Schicht in der Höhe y an der Erdoberfläche wirklich erscheint, als Function von y vollständig bestimmen.

Denkt man sich nun mehrere solche Elementarschichten hinter einander gelegen, so ist die Helle dieses ganzen Systems offenbar gleich der Summe jener einzelnen Helligkeiten, und daraus folgt, dafs man die Helle, mit der uns der Himmel in irgend einer Richtung erscheint, findet, indem man den für die Elementarschicht gewonnenen Ausdruck nach y integrirt.

Aber auch dieser Gegenstand ist nicht mit einer einzelnen Rechnung erschöpft, sondern man gelangt hier wiederum zu einer unendlichen Reihe von Werthen. Geht man nämlich von dem durch die erste Reflexion zerstreuten Lichte aus und wendet darauf jenes Verfahren an, so erhält man eine gewisse Helle für den Himmel; dabei ist aber der Verlust, den das Licht unterwegs erleidet, nur schlechtweg in Abzug gebracht, und es mufs daher das zum zweiten Male zerstreute Licht noch besonders berücksichtigt werden. Hat man die durch dasselbe hervorgebrachte Helle bestimmt, so bleibt weiter das zum dritten Male zerstreute Licht zu betrachten u. s. f. Dazu kommt aufserdem noch dasjenige Licht, welches von der Erde ausgehend in der Atmosphäre zerstreut wird, und in welchem ebenfalls noch jene wiederholten Reflexionen vorgehen. Alle Helligkeiten, die man auf solche Weise einzeln bestimmen kann, geben erst zusammen die ganze Helle, mit der uns der Himmel erscheint.

Betrachtet man nun jene verschiedenen Lichtmengen, die in Rechnung kommen sollen, so sieht man, dafs nur die erste derselben die Formel (17 a) erfordert, alle anderen dagegen mittelst der Formel (17) behandelt werden können. Daher braucht man auch nur die Wirkungen der ersten einzeln zu untersuchen, und kann darauf alle übrigen in Einer Berechnung zusammenfassen.

Aus der ersten dieser beiden Untersuchungen ergiebt sich, dafs die Helle, welche der Himmel dem nur Ein-

Digitized by Google

mal reflectirten Lichte verdankt, bestimmt wird durch die Formel:

$$\frac{\sigma^2}{4} F(\varphi) \sec\beta \frac{e^{-a\sec\beta} - e^{-a\sec\gamma}}{\sec\gamma - \sec\beta} \quad \ldots\ldots\ldots (18)$$

welche aber für den besonderen Fall, daſs $\beta = \gamma$ ist, ersetzt werden muſs durch:

$$\frac{\sigma^2}{4} F(\varphi)\, a \sec\beta\, e^{-a\sec\beta} \quad \ldots\ldots\ldots (18a)$$

Die zweite Untersuchung führt hier abermals auf eine geometrische Reihe, deren Summe diejenige Helle giebt, welche durch alle gleichförmig zerstreuten Lichtmengen zusammen bewirkt wird. Diese Summe ist:

$$\frac{\sigma^2}{4} \cdot \frac{1 - e^{-a\sec\beta}}{a} \cdot S \frac{1}{1 - \varrho v} \quad \ldots\ldots\ldots (19)$$

wenn man zur Abkürzung gesetzt hat:

$$S = \varrho^2 N + LA \cdot \tfrac{4}{3}\varrho(1-u)\frac{1}{1 - Aw} \quad \ldots\ldots (19a)$$

Addirt man nun endlich die Ausdrücke (19) und (18) oder resp. (18*a*), so erhält man die ganze Helle, mit der uns der Himmel überhaupt erscheint, und zwar für jeden Stand der Sonne bis 80° Zenithabstand, und für jeden beliebigen Punkt des Himmels.

Es muſs hiebei noch ein Umstand erwähnt werden, durch den es ein eigenes Interesse gewinnt, daſs durch die vorstehenden Entwicklungen nicht die ganze Helle des Himmels in Einer Formel gegeben, sondern in die beiden Ausdrücke (18) und (19) gesondert ist. Es ist nämlich bekannt, daſs man in der Polarisation des Himmelslichtes gewisse Unregelmäſsigkeiten entdeckt hat, indem es Räume am Himmel giebt, wo die Polarisationsebene andere Lagen hat, als man nach den gewöhnlichen Reflexionsgesetzen erwarten sollte, und bestimmte Punkte (die sogenannten neutralen Punkte), wo gar keine Polarisation stattfindet. Die Erklärung dieser Erscheinung im Allgemeinen ist schon gegeben, daſs nämlich die regelmäſsige Polarisation dem nur Einmal reflectirten Lichte angehört; alles übrige beigemischte

Digitized by Google

Licht dagegen die erwähnten Unregelmäſsigkeiten hervorbringt. Um indessen auf diesen Gegenstand genauer eingehen zu können, muſs man die durch die beiden verschiedenen Arten von Licht hervorgebrachten Helligkeiten einzeln bestimmen, wie es hier durch (18) und (19) geschehen ist.

Wie oben für die vom ganzen Himmel kommende Lichtmenge, so sind auch für die Helle des Himmels beispielsweise einige numerische Berechnungen ausgeführt, deren Resultate sich in der nachfolgenden Tabelle befinden.

Es sind nämlich sechs verschiedene Stellungen der Sonne gewählt, und für jede derselben folgende Reihe von Werthen bestimmt: 1) die Helle der Sonne selbst, wie sie bei dieser Stellung nach der Schwächung durch die Atmosphäre erscheint; 2) die Helle des Himmels in unmittelbarer Nähe der Sonne; 3) die Helle des Himmels im Zenith; 4 und 5) die Helle des Himmels in einem Horizontalkreise von 60° Zenithabstand und im Horizonte selbst. In den beiden zuletzt genannten Kreisen sind in jedem vier Punkte gewählt, welche ihn in vier Quadranten theilen, nämlich der der Sonne zunächst liegende Punkt, der gegenüberliegende, und die beiden in der Mitte dazwischen befindlichen. Die beiden ersteren sind mit den Ueberschriften »Horizontalabstand =0 und =180° « bezeichnet. Die beiden letzteren, welche gleiche Helle haben, sind in Eine Rubrik mit der Ueberschrift »Horizontalabstand =90° « zusammengefaſst. — Unter jeder Zahl, welche die Helle des Himmels ausdrückt, stehen noch zwei andere durch einen Strich von derselben getrennt. Von diesen bedeutet die obere die nur von dem ein Mal reflectirten Licht, und die untere die von allem übrigen Lichte herstammende Helle. Es sind also die Werthe der Formeln (18) und (19).

Die Hypothesen, auf welchen die Berechnung dieser Tabelle beruht, sind dieselben, wie die, welche der vorigen Tabelle voraufgeschickt wurden. Als Einheit der Helle ist bei diesen Zahlen nicht die ganze Helle der Sonne auſserhalb der Atmosphäre, sondern ein Milliontel derselben

Digitized by Google

angenommen, weil sonst zu unbequeme Brüche entstanden wären.

IV.

Helle der Sonne aufserhalb der Atmosphäre = 1000000.

Zenithabstand der Sonne.	Helle der Sonne.	Helle des Himmels							
		in unmittelbarer Nähe der Sonne.	im Zenith.	in einem Horizontalkreise 60° vom Zenith			im Horizonte		
				Horizontal-abst. = 0°.	Horizontal-abst. = 90°.	Horizontal-abst. = 180°.	Horizontal-abst. = 0°.	Horizontal-abst. = 90°.	Horizontal-abst. = 180°.
0°	750000	6,185 0,640 6,825	6,185 0,640 6,825	2,355 1,120 3,475			2,492 2,559 5,051		
20°	736300	6,462 0,663 7,125	3,907 0,629 4,536	4,143 1,100 5,243	2,223 1,100 3,233	1,460 1,100 2,560	3,593 2,515 6,108	2,446 2,515 4,961	1,983 2,515 4,498
40°	686900	7,395 0,747 8,142	2,304 0,596 2,900	6,548 1,044 7,592	1,828 1,044 2,872	1,049 1,044 2,093	5,748 2,385 8,133	2,282 2,385 4,667	1,699 2,385 4,084
60°	562500	9,278 0,949 10,227	1,177 0,542 1,719	9,278 0,949 10,227	1,329 0,949 2,278	0,824 0,949 1,773	8,197 2,170 10,367	1,869 2,170 4,039	1,385 2,170 3,555
70°	431200	10,398 1,143 11,541	0,809 0,503 1,312	6,336 0,880 7,216	1,045 0,880 1,925	0,703 0,880 1,583	7,882 2,010 9,892	1,433 2,010 3,443	1,099 2,010 3,109
80°	190800	9,060 1,353 10,413	0,462 0,418 0,880	3,615 0,732 4,347	0,657 0,732 1,389	0,484 0,732 1,216	4,253 1,672 5,925	0,634 1,672 2,306	0,548 1,672 2,220

In allen bisherigen Entwicklungen ist für die Schwächung einer Lichtmenge in einem unvollkommen durchsichtigen Mittel der Ausdruck:

$$e^{-\delta x}$$

angenommen worden. Derselbe setzt aber voraus, dafs entweder das Licht homogen sey, oder das Mittel auf alle vorkommenden Farben gleich stark schwächend wirke. Ist keine dieser beiden Bedingungen erfüllt, so wird der Ausdruck

Digitized by Google

complicirter. Bestehe nämlich das Licht ursprünglich aus den Theilen λ_1, λ_2, λ_3 etc., deren jeder eine bestimmte Farbe habe, so würde man einen Ausdruck von der Form

$$\lambda_1 e^{-\delta_1 x} + \lambda_2 e^{-\delta_2 x} + \lambda_3 e^{-\delta_3 x} + \ldots$$

erhalten. Bei dem Sonnenlichte aber, welches aus einer unendlichen Reihe von Farbennüancen besteht, würde auch ein solcher Ausdruck nicht mehr möglich seyn, weil er unendlich viele Glieder haben müfste. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, könnte man sich etwa das Sonnenlicht aus einer bestimmten Anzahl einzelner Farben bestehend denken, welche so gewählt wären, dafs sie der unendlichen Reihe hinlänglich genau entsprächen, und für diese den obigen Ausdruck bestimmen.

Was nun die vorstehenden Entwicklungen in Bezug auf solches zusammengesetztes Licht betrifft, so könnte man die gefundenen Formeln auf die verschiedenen Farben einzeln anwenden, wobei nur die Constante a verschiedene Werthe hätte, und müfste die einzelnen Resultate addiren, um das Gesammtresultat zu erhalten.

Digitized by Google

IV. *Ueber die Abstofsung der optischen Axen der Krystalle durch die Pole der Magnete; von Plücker.*

Professor der Physik in Bonn.

---

1) In der gegenwärtigen Abhandlung beabsichtige ich eine Reihe neuer Beobachtungen mitzutheilen, die sich an die neuesten Entdeckungen des Hrn. Faraday anschliefsen und durch diese hervorgerufen worden sind, Beobachtungen, die, wenn wir sie in einen allgemeinen Ausdruck zusammenfassen, zu dem folgenden empirischen Gesetze führen.

Wenn man einen beliebigen Krystall mit einer einzigen optischen Axe zwischen die beiden Pole eines Magneten bringt, so wird diese Axe von jedem der beiden Pole abgestofsen. Wenn der Krystall zwei optische Axen hat, so wird jede dieser beiden Axen von jedem der beiden Pole mit derselben Kraft abgestofsen.

Die Kraft, welche diese Abstofsung hervorbringt, ist unabhängig von der magnetischen oder diamagnetischen Beschaffenheit der Masse des Krystalls; sie nimmt mit der Entfernung von den Magnetpolen langsamer ab, als die, von diesen Polen aus, auf den Krystall wirkenden magnetischen oder diamagnetischen Kräfte.

2) Um den Ueberblick und die Beurtheilung meiner Beobachtungen und der daraus gezogenen Folgerungen möglichst zu erleichtern, erscheint es mir am angemessensten für die Darstellung ganz denselben Weg einzuschlagen, der mich selbst zu den vorstehenden Resultaten geführt hat. Zuvor aber wird es unerläfslich seyn, über die Art und Weise, wie ich meine Versuche angestellt habe, mit kurzen Worten zu berichten.

Zunächst in der Absicht, die Faraday'schen Versuche über Magnetismus und Diamagnetismus, so wie über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch magnetische Einwirkung zu wiederholen, liefs ich unter meinen

Digitized by Google

Augen durch den Universitäts-Mechaniker, Hrn. Etter, einen starken Elektromagneten construiren, und, um sicher wenigstens die gleiche Wirkung zu erhalten, wählte ich dabei für den Eisenkern dieselben Dimensionen, die Hr. Faraday für seinen grofsen Hufeisenmagneten angiebt, nur dafs ich das englische Fufsmaafs mit dem *Pariser* vertauschte. Die Flächen der Polenden sind demnach Kreise, deren Durchmesser 102^{mm} (3$\frac{3}{4}$ Par. Zoll) betragen, und deren Mittelpunkte 284^{mm} (9$\frac{3}{4}$ Par. Zoll) von einander abstehen. Der Eisenkern wiegt 84 Kilogramm, und jeder seiner beiden senkrecht stehenden Schenkel ist mit vier Lagen von Kupferdraht umwickelt, deren jede aus 92 Windungen besteht. Dieser Draht ist 4^{mm},36 dick (2 rhein. Linien, während der Draht des Faraday'schen Magneten 0,17 engl. Zoll beträgt), indem ich aus theoretischen Gründen die gröfste Drahtdicke wählte, bei welcher der gut ausgeglühte und umsponnene Draht sich noch leicht genug handhaben läfst. Das Gewicht des Drahtes beträgt ungefähr 35 Kilogramm. Die Drahtumwicklung erstreckt sich bis zu den Polflächen; auf jede von diesen ist ein Aufsatz von weichem Eisen, der denselben Querschnitt hat und 48^{mm} hoch ist, aufgeschliffen. Die beiden Aufsätze sind in der Mitte ihrer Höhe durchbohrt, und in die Durchbohrungen, die 20^{mm} im Durchmesser haben, werden zwei darin passende, verschiebbare, an einem ihrer Enden konisch zugespitzte, Cylinder von weichem Eisen eingesteckt und durch Schrauben festgehalten. Die konischen Zuspitzungen, in welchen die magnetische Wirkung sich concentrirt, können beliebig einander genähert und von einander entfernt, und auch mit den Aufsätzen und ohne dieselben fortgenommen werden. Eine Tischplatte, die höher und tiefer gestellt werden kann, und mit zwei runden Oeffnungen versehen ist, durch welche die Schenkel des Elektromagneten hindurchgehen, trägt einen Glaskasten mit der Coulomb'schen Drehwage. Auf der Welle dieser letzteren wickelt sich ein starker Faden, der aus einer gröfseren Anzahl nebeneinanderliegender einzelner Coconfäden besteht, auf und ab, und an diesen können schwe-

Digitized by Google

rere Massen bis zu einem halben Kilogramm und mehr unmittelbar aufgehängt werden, etwa in einem leichten Schiffchen an einem kleinen Haken. Was die Aufhängung leichter Körper betrifft, so habe ich ein solches Schiffchen, in welches derselbe gelegt wird, bei meinen magnetischen und diamagnetischen Versuchen gleich von Anfang verwerfen zu müssen geglaubt, weil ich keine Materie fand, die sich nicht zwischen den beiden Polen meines Elektromagneten magnetisch oder diamagnetisch einstellte. Ich hänge jeden solchen leichten Körper unmittelbar in eine doppelte Schleife eines einzelnen oder doppelten Coconfadens, der eine Länge von 60 bis 300^{mm} hat und mit etwas Wachs an dem freien Ende des dickeren, über die Welle der Drehwage gehenden Fadens befestigt wird. Am besten macht man die Aufhängungen in dem Glaskasten selbst, weil da der einzelne Coconfaden leichter zu sehen ist, und bei einiger Uebung gelangt man leicht dahin, in einer Stunde in derselben Schleife eines solchen Coconfadens 20 bis 30 verschiedene Aufhängungen zu machen. Zugleich ist man auf diesem Wege im Stande, Körper, die nicht gröfser und schwerer sind als etwa ein einzelner Staubfaden einer Kirschblüthe, auf Magnetismus und Diamagnetismus zu prüfen.

Um den Magnetismus im Elektromagnet hervorzurufen, habe ich mich bei allen in dem Nachstehenden angeführten Versuchen blofs drei oder vier kleiner Grove'schen Elemente bedient und diese als Kette verbunden. Das Platin tauchte in käuflicher concentrirter Salpetersäure, das Zink in eine Mischung von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 9 Theilen Wasser.

3) Im Laufe des Monates Mai hatte ich eine grofse Menge von Versuchen angestellt, die das allgemeine Resultat zu liefern scheinen, dafs in jedem Pflanzen- (und vielleicht auch Thier-) Individuum constante magnetische und diamagnetische Gegensätze sich zeigen, die mit der physiologischen Entwicklung desselben zusammenhängen. Das Nähere behalte ich einer späteren Mittheilung vor, und bemerke nur, dafs diese Versuche mich dahin führten, zu un-

tersuchen, ob auf die Stellung der zwischen den beiden Magnetpolen aufgehängten Pflanzentheile die Faserrichtung Einflufs habe, und hier trat mir beiläufig die Frage entgegen, ob, wenn in gleicher Weise ein Krystall aufgehängt wird, dessen krystallographische Structur von Einflufs sey. Gleich der erste Versuch gab eine entscheidende Antwort.

4) Ich nahm nämlich eine grüne Turmalinplatte, wie sie Hr. Soleil zur Polarisation des Lichtes liefert. Die Dicke der Platte beträgt 3^{mm}; ihre gröfseren Begränzungsflächen bilden annäherungsweise ein Rechteck, 12^{mm} lang und 9^{mm} breit. Die Längenrichtung der Platte fällt mit der Richtung ihrer optischen Axe zusammen. Wenn diese Platte an einem Coconfaden so aufgehängt wurde, *dafs die Richtung des Fadens mit der Richtung der optischen Axe zusammenfiel*, so stellte sie sich, wie es jeder magnetische Körper von gleicher Form gethan haben würde, in der Weise, dafs ihre Breitenrichtung mit derjenigen geraden Linie, welche die beiden Polspitzen verbindet, zusammenfiel, und die Platte behauptete diese Stellung entschieden auch dann noch, nachdem die Polspitzen fortgenommen worden waren. Dieses Resultat hatte ich erwartet, weil die Turmalinplatte so stark magnetisch war, dafs sie in der unmittelbaren Nähe einer Polspitze aufgehängt, von dieser angezogen wurde.

5) Dieselbe Turmalinplatte wurde nun so aufgehängt, dafs ihre Breitenrichtung mit der Richtung des Coconfadens zusammenfiel, und *die optische Axe also in der Horizontalebene frei schwingen konnte*. Die Polspitzen waren einander nicht zu nahe und wurden zuletzt ganz fortgenommen. Als magnetischer Körper hätte sich die Platte so stellen müssen, dafs ihre Längen- und Axenrichtung mit der Linie der Polspitzen zusammenfiele. Sie stellte sich aber, wie ein diamagnetischer Körper von gleicher Form gethan haben würde, nämlich mit ihrer Längen- und Axenrichtung *senkrecht gegen die Linie der Polspitzen*.

6) Dieselbe Turmalinplatte wurde endlich auch so noch

Digitized by Google

aufgehängt, dafs sie selbst, und mithin auch ihre optische Axe, horizontal schwingen konnte. Sie nahm wiederum mit Entschiedenheit, wie bei der zweiten Aufhängung, diejenige Lage ein, die ein diamagnetischer Körper von gleicher Form eingenommen haben würde; ihre Breitenrichtung stellte sich in die Linie der Polspitzen, ihre Längen- und Axenrichtung *senkrecht gegen dieselbe.*

7) Durch Oeffnen und Schliefsen der Kette konnte man bei jeder der drei Aufhängungen den Turmalin herumwerfen und in der gerade entgegengesetzten Lage festhalten.

8) Wenn wir annehmen, dafs von jedem der beiden Pole des Elektromagneten aus eine gleiche Abstofsung auf die Axenrichtung der Turmalinplatte stattfindet, und dafs diese Abstofsung stärker ist, als die Anziehung, die von denselben Polen aus, in Folge der magnetischen Vertheilung in der eisenhaltigen Turmalinmasse, auf dieselbe Axe ausgeübt wird, so erhalten wir einen allgemeinen Gesichtspunkt, unter welchem wir die beschriebenen Erscheinungen auffassen können.

Da bei der Stellung, welche die Turmalinplatte in den Versuchen der 5. und 6. Nummer annimmt, durch die neue, die Abstofsung hervorbringende, Kraft die magnetische Anziehung der Materie zuvor überwunden werden mufs, so war vorauszusehen, dafs die fraglichen Erscheinungen sich modificiren würden, wenn die magnetische Richtkraft dadurch wächst, dafs der Krystall eine solche Form hat, wobei die Dimension desselben nach der Axenrichtung gegen seine anderen Dimensionen sehr überwiegend ist, und dafs die beiden Polspitzen einander möglichst genähert werden. Nachdem ich mich daher nochmals von der Richtigkeit der früheren Versuche überzeugt und dieselben durch eine zweite Turmalinplatte von ähnlichen Dimensionen bestätigt gefunden hatte, wählte ich einen dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Turmalinkrystall, in der Form einer sechsseitigen Säule, die ungefähr 36^{mm} lang und $4^{mm},5$ dick war, und brachte die Polspitzen einander so nahe, dafs er nur eben noch frei dazwischen schwingen konnte. Der Turmalin stellte sich, der magne-

tischen Anziehung folgend, so, dafs die Axe der Säule, die auch seine optische Axe ist, mit der Linie der Polspitzen zusammenfiel. Je weiter man die Polspitzen von einander entfernte, mit desto geringerer Kraft richtete sich der Krystall, und wenn die Entfernung derselben mehr als 80mm betrug, so drehte er sich um 90°, als wenn er diamagnetisch geworden wäre, so dafs nun seine Axe gegen die Linie der Polspitzen senkrecht stand. Bei gröfserer Entfernung der Polspitzen nahm die Kraft, welche ihn in der beschriebenen Lage festhielt, zu; in welcher er auch dann noch entschieden beharrte, nachdem die Polspitzen ganz fortgenommen worden waren.

Die Spitzen wurden wieder eingesteckt und so weit vorgeschoben, dafs der Turmalin sich axial (in der Linie der Spitzen) stellte. Wenn man ihn dann, durch Auf- oder Abwicklung des Fadens, an welchem er aufgehängt war, hob oder senkte, so drehte er sich, bei einer gewissen Hebung oder Senkung, um 90°, indem er sich äquatorial (senkrecht gegen die Linie der Polspitzen) stellte. Bis zu der Gränzlage, wo diese Drehung stattfindet, nahm die axiale Richtkraft bis zum Verschwinden ab, wo dann die aequatoriale Richtkraft hervortrat, bei einer gröfseren Hebung oder Senkung sich steigerte, dann wieder abnahm, aber noch in einer Entfernung von 200 bis 250mm von der Linie der Polspitzen deutlich sich zeigte.

Auch hier konnte man bei allen beschriebenen Versuchen durch Oeffnen und Schliefsen der Kette den Turmalin um 180° herumwerfen und in der entgegengesetzten Lage festhalten.

9) Der Uebergang von einer Stellung des Turmalins in die andere schien auch dann noch ganz an derselben Stelle zu erfolgen, nachdem die Kraft des Elektromagneten verstärkt oder geschwächt wurde.

10) Wenn wir die Hypothese einer abstofsenden Wirkung der Magnetpole auf die Axenrichtung beibehalten, so müssen wir nach den Versuchen, über welche in den vorigen beiden Nummern berichtet worden ist, nothwendig anneh-

Digitized by Google

nehmen, dafs die Kraft, welche diese Abstofsung hervorbringt, *langsamer mit der gröfseren Entfernung* abnimmt, als die von denselben Polen ausgehende Kraft der magnetischen Anziehung.

10) Bevor ich andere Krystalle in gleicher Weise als den Turmalin untersuchte, schien es mir angemessen, bei diesem Mineral, das die beschriebenen, mich überraschenden Erscheinungen zuerst zeigte, diese Erscheinungen mit ihren Modificationen möglichst vollständig zu untersuchen. Zwei andere Turmalinkrystalle, demjenigen der zu dem Versuche der 7. Nummer gedient hatte ähnlich, nur schwerer, der eine 47^{mm} lang und etwa 3^{mm} dick, der andere bei gleicher Länge etwa 5^{mm} dick, zeigten im Allgemeinen ganz dasselbe. Alle diese Turmaline wurden in der unmittelbaren Nähe eines Magnetpols mit ihrer ganzen Masse angezogen.

12) Ein Rubellit, 9^{mm} lang und 6 bis 7^{mm} dick, stellte sich, wenn die Polspitzen 13^{mm} von einander entfernt waren, in der Linie der Spitzen axial, drehte sich aber schon nach einer Hebung von ungefähr 20^{mm} oder einer Senkung von ungefähr 30^{mm} um 90^{0}, indem er sich aequatorial stellte.

Ein roth durchscheinender Turmalin, 30^{mm} lang, verhielt sich entsprechend.

Dann untersuchte ich vier kleinere Turmalinkrystalle von der Insel Elba, 4 bis 9^{mm} lang, einer halb hell- und halb dunkelgrün, ein zweiter ganz hellgrün, ein dritter in der Mitte hell- an beiden Enden dunkelgrün, und der vierte roth. Alle waren, wie auch die beiden früheren, stark magnetisch, der erste an dem dunkelgrünen Ende stärker als an dem hellgrünen. Sie gaben sämmtlich die in der 7. Nummer beschriebenen Erscheinungen, nur dafs der dritte und kleinste durchaus nicht in die axiale Lage gebracht werden konnte, weil er, wenn man die Polspitzen in dieser Absicht näher rückte, bevor er in diese Lage gelangen konnte, an eine der Polspitzen ansprang.

13) Endlich mufs ich noch eines wasserhellen Turmalins erwähnen, dessen Längendimension mit der Axenrich-

Digitized by Google

tung zusammenfiel, der übrigens aber unregelmäfsig war. Die Masse desselben zeigte sich *diamagnetisch*, wonach es scheint, dafs überhaupt, sowohl die rothe, als auch die grüne Färbung desselben, von Eisen herrühre. Hiernach mufste die diamagnetische Kraft, die von den Polen des Elektromagneten ausging, übereinstimmend mit der Abstofsung auf die Axenrichtung wirken, um den Krystall aequatorial zu stellen.

14) Was den Turmalin anbetrifft, hielt ich mich nach dem Vorstehenden für berechtigt, das Gesetz als feststehend zu betrachten, dafs die Axenrichtung desselben von den Polen eines Magneten abgestofsen wird, und dafs diese Abstofsung in dem gewöhnlichen Falle, dafs die Masse des Turmalins magnetisch ist, bei gehöriger Entfernung der Pole selbst die, bei überwiegender Dimension des Krystalls nach der Axenrichtung, hervorgebrachte magnetische Anziehung der Axe überwindet.

Hier drängt sich ganz natürlich der Gedanke auf, ob nicht vielleicht die beobachteten Erscheinungen mit der bekannten Thatsache, dafs der Turmalin bei der Erwärmung und Erkaltung elektrische Polarität zeigt, in unmittelbarer Beziehung stehe. Doch das mufs entschieden in Abrede gestellt werden.

15) Es wäre freilich leicht möglich gewesen, dafs durch die Berührung des Turmalins bei der Aufhängung elektrische Strömungen in der Masse desselben hervorgerufen worden wären. Aber der Turmalin zeigte, nachdem er vier und zwanzig Stunden ruhig unter dem Glaskasten der Drehwage gehangen hatte, und dann der Elektromagnet wieder in Thätigkeit gesetzt wurde, ganz dieselben Erscheinungen, und auch dann war in denselben durchaus kein Unterschied wahrzunehmen, wenn er, durch Erwärmung zwischen den Magnetpolen, an seinen Enden elektrisch wurde.

16) Wenn der Turmalin unter Wasser aufgehängt wurde, so stellte er sich ebenfalls mit ganzer Entschiedenheit, und hierbei änderte sich nichts, wenn das Wasser bis in die Nähe des Siedepunkts erwärmt wurde. Bei der hier statt-

Digitized by Google

findenden Benetzung der Oberfläche des Krystalls kann zwar auf der Oberfläche desselben keine elektrische Spannung hervortreten; wenn diese Spannung aber die Folge von inneren elektrischen Fluctuationen ist, so wäre vielleicht zu erwarten, dafs diese durch die continuirliche Ableitung der auf der Oberfläche hervortretenden freien Elektricität befördert würden.

17) Der entscheidendste Beweis gegen die Annahme, dafs überhaupt *elektrische Strömungen im Inneren des Krystalls, welche nicht erst durch den Magneten hervorgerufen werden*, der Grund der fraglichen Erscheinungen seyen, liegt in dem Umstande, dafs solche Ströme, welche Richtung wir ihnen auch zuschreiben mögen, eine *polare* Abstofsung der Axenrichtung hervorbringen würden. Diesem widerspricht aber die Beobachtung auf das Bestimmteste.

18) Da die Abstofsung der Axenrichtung durch die Magnetpole hiernach nicht pyro-elektrischen Ursprungs ist, so stand zu erwarten, dafs sie auch nicht auf den Turmalin, den ich zufällig zuerst genommen hatte, und auf einige wenige Krystalle sich beschränkte. Nachdem ein vorläufiger Versuch mit einem Stückchen Bergkrystall dieselbe auch bei diesem nachgewiesen hatte, unternahm ich die Prüfung der verschiedenen Krystalle, und zwar zunächst der *einaxigen*. Bei dieser Prüfung war vor Allem auf eine Unterscheidung Rücksicht zu nehmen, darauf nämlich, ob die Substanz der Körper *magnetisch* oder *diamagnetisch* sich verhielt. Namentlich kam es darauf an, neben dem in Folge des Eisengehaltes magnetischen Turmalin einen Krystall von diamagnetischer Substanz zu prüfen. Um hierbei eine Wirkung zu erhalten, die durchaus nicht dem Diamagnetismus zugeschrieben werden könnte, mufste eine solche Krystallform gewählt werden, oder dem Krystall mufste künstlich eine solche Form gegeben werden, dafs die kürzeste Dimension derselben mit der Axenrichtung zusammenfiel. Die Form des wasserhellen diamagnetischen Turmalins der 13. Nummer entspricht nicht der Anstellung eines entscheidenden Versuchs.

Digitized by Google

19) Ich untersuchte hiernach zuerst den Doppelspath, dessen Masse entschieden diamagnetisch ist. Ein von natürlichen Spaltungsflächen begränzter, wasserheller Krystall, dessen Kantenlängen 60^{mm}, 50^{mm}, 28^{mm} betrugen, wurde ohne Anwendung der Polspitzen so aufgehängt, daſs seine Axe zwischen den Polen horizontal schwingen konnte. Diese Axe stellte sich genau aequatorial, wobei der Krystall eine solche Lage einnahm, in welcher weder eine magnetische noch eine diamagnetische Masse von gleicher Form, in Folge der magnetischen und diamagnetischen Einwirkung der Pole des Elektromagneten, zur Ruhe gekommen seyn würde.

20) Dann nahm ich einen kleineren Krystall in der Grundform, der sich zwischen den genäherten Polspitzen, den Diamagnetismus überwindend, mit seiner Axenrichtung genau aequatorial stellte.

Ein zweiter gröſserer solcher Krystall, dessen Kantenlänge 15^{mm} war, und dessen stumpfe Ecken senkrecht gegen die optische Axe so weit abgeschliffen worden waren, daſs die Dicke des Krystalls nach der Axenrichtung nur noch 10^{mm} betrug, wurde, wie die beiden früheren, aufgehängt und stellte sich mit seiner Axe, wie diese. Wenn die Polspitzen indeſs so weit genähert wurden, daſs derselbe mit seinen gröſseren Dimensionen sich nicht mehr in die Linie der Polspitzen stellen konnte, so richtete er sich, indem er eine Drehung von 90° nahm, wie ein diamagnetischer Körper, so daſs seine Axenrichtung mit der Linie der Polspitzen zusammenfiel, und die diamagnetische Abstoſsung der Masse die Lage des Krystalls bestimmte.

21) Dann untersuchte ich noch mehrere senkrecht gegen die Axe geschliffene Platten, die sich alle entsprechend verhielten. Eine solche Platte, die 26 bis 30^{mm} breit und lang und 6^{mm} dick war, stellte sich, in gleicher Weise aufgehängt und frei schwingend, wie eine diamagnetische Masse; bei einer gröſseren Entfernung der Pole aber, oder bei einer Verkürzung oder Verlängerung des Coconfadens, stellte sie sich nach einer Drehung von 90° so, als ob sie magnetisch geworden wäre, die Axe senkrecht gegen die Linie der Polspitzen gekehrt.

Digitized by Google

22) Die in dem Vorstehenden beschriebenen Versuche beweisen übereinstimmend, dafs von den Polen des Magnets eine Abstofsung auf die Axenrichtung des Doppelspaths ausgeübt wird, und dafs, wenn durch Verkürzung der Dimension nach dieser Richtung aus der diamagnetischen Abstofsung der Masse des Krystalls eine Anziehung auf die Axenrichtung resultirt, bei gehöriger Entfernung der Pole, diese Anziehung kleiner wird, als jene Abstofsung.

23) Während der wasserhelle Doppelspath diamagnetisch ist, ist ein weifser undurchsichtiger Kalkspathkrystall *magnetisch*, und ein solcher verhielt sich analog wie Turmalin.

24) Der Bergkrystall ist diamagnetisch wie der Doppelspath, und zeigte wie dieser die Abstofsung der Axenrichtung. Nur ist diese Abstofsung *weniger* stark. Wenn eine, senkrecht gegen die Axe geschnittene Platte (die die Drehung der Polarisationsebene zeigt) etwa drei Mal länger und breiter als dick ist, so stellte sie sich, mit der Axe horizontal aufgehängt, wie ein diamagnetischer Körper und war nicht mehr durch Entfernung der Pole um 90° zu drehen, was bei Platten, deren Dimension nach der Richtung der Axe weniger zurücktrat, entschieden stattfand.

25) In einem Soleil'schen Apparate sind, um die conjugirten Hyperbeln im polarisirten Lichte zu zeigen, zwei gleiche Säulen aus Bergkrystall geschliffen, deren Gesammthöhe 50^{mm} beträgt, und deren Basis ein fast regelmäfsiges Achteck ist, dessen zwei gegenüberstehenden, 26^{mm} von einander entfernten, Seiten von der optischen Axe rechtwinklig geschnitten werden. Die beiden Säulen sind so zu einer einzigen Säule zusammengekittet, dafs in den beiden Hälften die Axenrichtungen auf einander senkrecht stehen. Wenn die ganze Säule so aufgehängt wird, dafs ihre Axe (die Axe der Säulenform) mit der Richtung der Coconfäden zusammenfällt, und demnach die optischen Axen horizontal schwingen können, so nimmt sie, in der Art gehoben oder gesenkt, dafs einmal die untere, das andere Mal die obere Säulenhälfte sich zwischen den Polspitzen befindet, nach einander zwei verschiedene Stellungen an, deren eine in die andere durch eine Drehung von 90° übergeht,

Digitized by Google

wobei jedesmal die Richtung der optischen Axe der in der Linie der Polspitzen schwingenden Hälfte sich senkrecht gegen diese Linie stellt.

26) Als solche Krystalle, deren Substanz magnetisch war, und die sich in Folge ihrer Form durch die magnetische Anziehung der Pole des Elektromagneten, wenn sie in der Linie der Polspitzen aufgehängt wurden, wie die Turmaline nach dieser Linie richteten, aber, wenn sie gehoben oder gesenkt wurden, sich nach einer Drehung von 90° aequatorial stellten, bewiesen sich ganz entschieden:

1. ein undurchsichtiger vollständig auskrystallisirter *Quarz* von Hagen, dessen Längen- und Axendimension 10^{mm} betrug;
2. ein *Zirkon*-Quadratoctaëder mit abgestumpften Ecken und Kanten aus Sibirien;
3. ein *Beryll*-Krystall aus Sibirien, in einer sechsseitigen Säule, 41^{mm} lang und 11 bis 13^{mm} dick;
4. zwei *Smaragd*-Krystalle, gelblichgrün durchscheinend, der eine 27^{mm} lang und 14^{mm} dick, der andere viel gröfser und mehrere hundert Gramm wiegend;
5. ein schwarzer *Idokras* aus Sibirien, ganz auskrystallisirte quadratische Säule, die Kanten abgestumpft, die Enden zugespitzt und eine Zuspitzung wieder abgestumpft;
6. ein grofser *Korund*.

27) Ich fand *zwei* Krystalle, welche stark magnetisch waren, und aus der axialen Lage, in welcher der Magnetismus sie festhielt, auch durch eine Entfernung der Pole *nicht* gebracht werden konnten. Bemerkenswerth ist, dafs diese Krystalle beide *magnetische Polarität* zeigten [1]). Es ist mir wahrscheinlich, dafs bei Anwendung eines stärkeren Stromes, der eine gröfsere Entfernung der Polenden gestattet, auch diese Krystalle, den Magnetismus der Substanz überwindend, sich aequatorial stellen würden, was

1) Auch eine der früher erwähnten Turmalinplatten zeigte sich ebenfalls polarisch, aber nur schwach, und nach einer Richtung, welche nicht mit der Axe zusammenfiel.

Digitized by Google

sie eben so wahrscheinlich auch dann gethan haben würden, wenn ich, was mir nicht gestattet war, ihre Längen- und Axendimension verkürzt hätte.

Diese beiden Krystalle waren die folgenden:

1. ein undurchsichtiger bräunlicher *Pinit*-Krystall aus der Auvergne, eine regelmäfsige sechsseitige Säule, 12^{mm} lang, 6 bis 7^{mm} dick;
2. ein kleiner *Sapphir*-Krystall.

28) Nach den bisher mitgetheilten Versuchen scheint mir das in der ersten Nummer ausgesprochene empirische Gesetz, so weit es die einaxigen Krystalle betrifft, hinlänglich begründet, und zwar gilt es ohne Unterschied sowohl für *positive* Krystalle, als auch für *negative*.

29) Hiernach war ferner mit Bestimmtheit vorauszusetzen, dafs auch bei *Krystallen mit zwei optischen Axen* eine analoge Wirkung stattfinden werde, wie bei einaxigen Krystallen. Als eine solche konnte man entweder eine Abstofsung der *beiden optischen Axen* erwarten, oder auch blofs eine Abstofsung auf ihre *Mittellinie*, das heifst auf diejenige Richtung, welche den von den optischen Axen gebildeten *spitzen* Winkel halbirt. Die Versuche sprechen für die erste allgemeinere Annahme, welche die zweite einschliefst.

30) Ich schnitt aus einer *Glimmer*tafel eine kreisrunde Scheibe von ungefähr 22^{mm} Durchmesser, und hängte dieselbe an einem Coconfaden so auf, dafs sie horizontal schwingen konnte. Es liegen bekanntlich die beiden optischen Axen des Glimmers in einer Ebene, die auf dem Blätterdurchgange desselben senkrecht steht, indem sie mit der Normalen zu beiden Seiten derselben Winkel bilden, die ich auf 22° $\frac{1}{2}$ schätzte. Bei der obigen Aufhängung konnten sich also die Ebenen der beiden Axen um ihre vertical stehende Mittellinie drehen. Zwischen den beiden Magnetpolen nahm das Glimmerblättchen eine solche Stellung an, dafs diese Ebene mit der Aequatorialebene zusammenfiel. In dieser Stellung wurde nämlich auf dem Glimmerblättchen die aequatoriale Richtung verzeichnet, und es fand

Digitized by Google

sich nachher, dafs die beiden optischen Axen, das heifst diejenigen beiden Richtungen, welchen beim Hindurchsehen im polarisirten Lichte die Mittelpunkte der beiden Ringsysteme entsprechen, in derjenigen Ebene lagen, welche auf dem Glimmerblättchen in der aequatorialen Richtung senkrecht steht.

Der Glimmer verhält sich wie ein magnetischer Körper.

31) Um den Versuch der vorigen Nummer, mit Rücksicht auf die Schlufsbemerkung derselben, abzuändern, wurde auf einer Glimmertafel die Ebene der beiden optischen Axen bestimmt, und aus derselben ein Sechseck mit parallelen gegenüberliegenden Seiten so geschnitten, dafs die längere Dimension von 26^{mm} in die eben bestimmte Ebene fiel, während die Breite des Blättchens nur 18^{mm} betrug. Das Glimmerblättchen wurde wiederum wie vorhin aufgehängt, und stellte sich, wenn die Polspitzen möglichst genähert wurden, mit seiner Längenrichtung, also mit der Ebene der beiden Axen in die Linie der Pole. Wurde das Glimmerblättchen gehoben oder gesenkt, so drehte es sich um 90°, so dafs die Ebene der beiden optischen Axen sich senkrecht gegen diese Linie stellte.

32) Dann nahm ich einen aus Schottland mitgebrachten wasserhellen *Topas*, der so geschliffen ist, dafs er annäherungsweise eine gerade rhombische Säule bildete, deren beiden Paare gegenüberliegender Seitenflächen auf den beiden optischen Axen senkrecht stehen. Die Länge des Krystalls beträgt 19^{mm}, seine Dicke, nach der Richtung jeder der beiden Axen genommen, 10^{mm}. Die Mittellinie zwischen den beiden optischen Axen fiel hiernach mit der kürzeren Diagonale der rhombischen Säule zusammen. Auf zwei an einander stofsenden Seitenflächen waren zwei *dünne* Turmalinplättchen gekittet (die für sich durchaus keinen merklichen Einflufs übten), so dafs polarisirtes Licht, das durch den Krystall nach jeder seiner optischen Axen und dann durch das entsprechende Turmalinplättchen hindurchging, eines der beiden Ringsysteme gab. Die Substanz des Krystalls war diamagnetisch.

Digitized by Google

1. Wenn der Krystall so aufgehängt wurde, dafs die Ebene seiner beiden optischen Axen sich vertical um die Mittellinie derselben drehen konnte, so stellte sich, bei möglichster Annäherung der Polspitzen, diese Ebene in Folge des Diamagnetismus axial, drehte sich aber, den Diamagnetismus überwindend, um 90°, und stellte sich aequatorial, sobald der Krystall gehoben oder gesenkt wurde.

2. Wenn der Krystall so aufgehängt wurde, dafs die Ebene seiner beiden optischen Axen horizontal schwingen konnte, so stellte sich die Mittellinie, bei der beschriebenen Form des Krystalls, wiederum axial, und nach einer Hebung oder Senkung, den Diamagnetismus überwindend, aequatorial.

33) Bei den Versuchen der vorigen Nummer können wir den Topas auch durch den krystallisirten *Zucker* ersetzen. Diejenigen Ebenen nämlich, nach welchen ein Zukkerkrystall sich am leichtesten spalten läfst, sind auf einer seiner beiden optischen Axen senkrecht, und wenn man zwei solcher Durchgangsflächen polirt (ein blofses Abschaben durch ein Glasstück reicht hier hin) und zwischen zwei gekreuzte Turmalinplatten bringt, so erkennt man schon aus der Lage des das Ringsystem durchschneidenden schwarzen Streifens die Ebene der beiden optischen Axen, und weifs dann aus dem bekannten Winkel von ungefähr 50°, den diese Axen mit einander bilden, die Richtung der zweiten Axe und der Mittellinie zwischen beiden.

34) Krystalle von brasilianischem *Topas*, *Arragonit*, *Salpeter*, *Glaubersalz* und von vielen anderen Substanzen, die sich diamagnetisch verhielten und in entschiedener Säulenform krystallisirten, stellten sich zwischen den Polspitzen, so wie in jeder Entfernung von denselben, aequatorial mit ihrer Längen- und Säulenaxe, die (wo nicht in allen Fällen, doch durchschnittlich) zugleich die Mittellinie zwischen ihren optischen Axen ist. Diese Erscheinungen haben an sich, der diamagnetischen Wirkung wegen, keine Beweiseskraft; nur durften sie nicht anders sich seigen. Beweisend aber war der Versuch mit einem *Staurolithkrystall*,

Digitized by Google

der magnetisch sich verhielt, und in der Linie der Polspitzen sich axial, gehoben und gesenkt aber aequatorial stellte. Dieser Versuch wurde gleich anfangs, noch vor dem Versuche mit dem Topas, mit dem entschiedensten Erfolge, später aber zu meinem Befremden mit fast zweifelhafter Wirkung angestellt, und zum Schlusse dieser Experimentaluntersuchungen unter neuem Gesichtspunkte wiederholt, so dafs ich auch noch in einer späteren Nummer (40) ausführlich darauf zurückkommen werde.

Ein *Lepidolith*krystall war so stark magnetisch, dafs er bei einer Erhebung nicht herumgeworfen werden konnte, eben so ein schön ausgebildeter *Hornblende*krystall (eine dicke, an beiden Enden zugespitzte sechsseitige Säule). Ersterer zeigte durchaus keine magnetische Polarität, letzterer sehr entschieden.

35) Es ist noch zu bemerken, dafs man alle zweiaxigen Krystalle, wie alle einaxigen, die in den beschriebenen Versuchen mit einer bestimmten Dimension sich axial oder aequatorial stellten, durch Oeffnen und Schliefsen der Kette, um 180° herumwerfen und in der neuen Lage festhalten konnte.

36) Die in der 30. bis 35. Nummer angeführten Erscheinungen finden ihre vollständige Erklärung in der Annahme, dafs von den Magnetpolen aus eine Abstofsung auf die beiden optischen Axen ausgeübt werde, und dann müssen wir, in Folge des zweiten Versuches mit dem Topas (33), zu dieser Annahme noch die Voraussetzung hinzufügen, dafs die Abstofsung auf die beiden optischen Axen gleich grofs ist. Die beiden Glimmerversuche (30, 31), so wie der erste Topasversuch (32), gestatten nicht, dafs wir, statt der Abstofsung auf beide Axen, blofs eine Abstofsung auf die Mittellinie zwischen beiden annehmen.

In dem zweiten Versuche mit dem Glimmerblättchen überwand die Abstofsung auf die Axen die *magnetische*, in dem Fall der Versuche mit dem Topas und dem Zucker die *diamagnetische* Kraft, welche jedesmal den Krystall, in Gemäfsheit seiner Form, in eine um 90° verschiedene Stellung zu bringen strebte.

Digitized by Google

37) Durch eine theoretische Combination hervorgerufen, wurden noch zwei Versuche angestellt, die für zweiaxige Krystalle charakteristisch sind und unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise in Anspruch nehmen. Bevor ich aber über dieselben berichte, schicke ich, zur Erleichterung der Uebersicht der Erscheinungen bei zweiaxigen Krystallen, wie sie durch Magnetismus und Diamagnetismus, durch die Lage der beiden Axen, durch die äufsere Form des Krystalls und durch die Richtung der Aufhängung in Beziehung auf diese Axen bedingt werden, die folgenden allgemeinen Erörterungen voraus.

Wir können bei einem zweiaxigen Krystall drei Normalaufhängungen unterscheiden, nach drei auf einander senkrechten Richtungen:

1. nach einer Richtung Z, die auf der Ebene der beiden optischen Axen senkrecht steht;
2. nach der Mittellinie Y zwischen den beiden optischen Axen;
3. nach derjenigen Richtung X, welche in der Ebene der beiden optischen Axen auf der Mittellinie derselben senkrecht steht.

In dem ersten Falle schwingt die Ebene XY der beiden optischen Axen horizontal, und es stellt sich, in Folge der Abstofsung der Axen, die Mittellinie Y aequatorial [1]). Diese Wirkung wird:

1) Im Texte haben wir stillschweigend vorausgesetzt, dafs die Neigung der beiden Axen gegen einander nicht grofs sey. Strenge genommen giebt es nach unserer Auffassungsweise auch bei einaxigen Krystallen, wenn sie senkrecht gegen die Axe aufgehängt werden, in Folge der blofsen Axenwirkung eine doppelte Gleichgewichtslage, eine stabile und eine labile. Wenn wir annehmen, dafs die einzige Axe sich in zwei theile, die in der Horizontalebene gleich weit zu beiden Seiten von der ursprünglichen Axe sich entfernen, so dafs diese nun zur Mittellinie Y wird, so wird das labile Gleichgewicht allerdings ein stabiles, aber die Stabilität desselben ist anfangs nur eine geringe, wird aber gröfser, wenn die beiden Axen sich weiter öffnen, und wenn diese Axen mit einander einen Winkel von 90° bilden, so ist die Stabilität der beiden Gleichgewichtslagen dieselbe, gleichviel ob wir den Krystall nach der Richtung X oder Y aufhängen. Wahrscheinlich wird ein Eisenvitriolkrystall, dessen beide optische Axen auf einander senkrecht stehen, wenn wir ihm eine solche

Digitized by Google

a) wenn der Krystall magnetisch und seine Dimension nach der Mittellinie *Y* kleiner ist als senkrecht darauf, nach *X*;

b) wenn er diamagnetisch und seine Dimension nach *Y* gröfser als nach *X* ist;

einmal durch die magnetische Anziehung, das andere Mal durch die diamagnetische Abstofsung der Masse verstärkt. Wenn umgekehrt:

c) der Krystall magnetisch und seine Dimension nach *Y* gröfser als nach *X*;

d) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension nach nach *Y* kleiner als nach *X* ist,

so mufs die magnetische Anziehung und diamagnetische Abstofsung der Masse erst überwunden werden, bevor die Abstofsung der Axen hervortreten kann.

In der zweiten und dritten Normalaufhängung schwingt die Ebene *XY* der beiden optischen Axen so, dafs sie beide Mal immer vertical bleibt, und beide Mal wird sie, in Folge der Axenabstofsung, in die aequatoriale Lage getrieben. In der zweiten Aufhängung schwingt die Richtung *X*, in der dritten die Mittellinie *Y* horizontal und stellt sich aequatorial. Die Axenwirkung wird, wenn:

a) der Krystall magnetisch und seine Dimension im zweiten Falle nach *X* und im dritten Falle nach *Y* kleiner ist als nach *Z*;

b) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension bezüglich nach *X* und *Y* gröfser ist als nach *Z*,

äufsere Form geben, bei welcher die magnetische Anziehung keine Drehung hervorbringt, zwei gleich stabile Gleichgewichtslagen zeigen. Bei einem Versuche mit einer dünnen kreisrunden (diamagnetischen) Tafel von schwefelsaurem Kalk von etwa 18^{mm} Durchmesser, in deren Ebene die beiden optischen Axen einen Winkel von 60° bilden, konnte ich nur mit Mühe dieselbe in der zweiten, weniger stabilen Gleichgewichtslage festhalten. Der Versuch ist mit einer gröfseren Tafel oder bei gröfserer Zuspitzung der Polflächen zu wiederholen; zugleich aber zu berücksichtigen, dafs wenn in Folge der Form die diamagnetische Richtkraft nicht ganz verschwunden ist, diese natürlich die Stabilität des Gleichgewichtes schwächt.

durch die magnetische Anziehung und diamagnetische Abstoſsung der Masse verstärkt. Diese Kräfte müssen vorher überwunden werden, wenn die Axenabstoſsung sich zeigen soll, wenn

c) der Krystall magnetisch und seine Dimension nach X oder Y gröſser ist als nach Z;

d) der Krystall diamagnetisch und seine Dimension nach X oder Y kleiner ist als nach Z.

38) Der *Arragonit* krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, die durch Entscharfseitung in der Regel zu sechsseitigen werden. Aus einer solchen Säule, die vollkommen durchsichtig war, lieſs ich ein Stück senkrecht gegen die Axe schleifen und poliren, und bestimmte dann, um vollkommen sicher zu seyn, die beiden Axen durch Hindurchsehen im polarisirten Lichte. Es bilden diese Axen, wie bekannt, mit einander einen Winkel von stark 18°, und die Mittellinie, die diesen Winkel halbirt, fällt mit der Axe der Säulenform zusammen. Die Ebene der beiden optischen Axen fand sich senkrecht auf denjenigen beiden parallelen Seitenflächen, deren Abstand von einander der kleinste war und 10^{mm} betrug. Die Höhe der Säule betrug $12^{mm},5$, und die gröſste Diagonale ihrer Endflächen, die auf der Ebene der beiden optischen Axen senkrecht steht, 22^{mm}. Die Richtungen, nach welchen diese drei Dimensionen genommen sind, fallen bezüglich mit den Richtungen, die wir in der vorigen Nummer durch X, Y und Z bezeichnet haben, zusammen, und es ist also, indem wir durch dasselbe Zeichen zugleich auch die entsprechende Dimension bezeichnen:

$$Z > Y > X.$$

Die Substanz des Arragonits ist stark diamagnetisch. Nach der Richtung Z aufgehängt, stellte sich der Krystall mit der Richtung Y aequatorial, und diese Wirkung wurde, da $Y > X$, durch die diamagnetische Wirkung auf die Masse des Krystalls verstärkt.

In Folge der diamagnetischen Wirkung wirft sich der Krystall, wenn er so aufgehängt wird, daſs er mit seiner Längenrichtung Z horizontal schwingen kann, so herum,

Digitized by Google

dafs diese Richtung sich senkrecht gegen die Linie der Polspitzen stellt, und die Kraft, mit welcher diefs geschieht, ist offenbar (mit Vernachlässigung von Gröfsen, die hier nicht in Betracht kommen) *dieselbe, gleichviel, nach welcher Richtung der Ebene XY der Krystall aufgehängt wird.* In den beiden Normalaufhängungen nach X und Y ist aber, wenn wir eine Abstofsung, die von den beiden Polen auf die beiden Axenrichtungen ausgeübt wird, annehmen, die dadurch hervorgebrachte Wirkung eine, der Intensität nach, sehr verschiedene. Es kann dieselbe beide Mal nur in einer Drehung der beiden Axenrichtungen um die jedesmalige Linie der Aufhängung bestehen, wobei jede durch einen beliebigen Punkt des Krystalls gehende optische Axe ein einschaliges Rotations-Hyperboloïd, oder, wenn sie insbesondere die Linie der Aufhängung schneidet, eine Kegelfläche beschreibt. Das Drehungsmoment ist aber bei der Aufhängung nach Y kleiner, als bei der Aufhängung nach X, und zwar um so mehr, je spitzer der Winkel ist, den die beiden optischen Axen mit einander bilden, so dafs zugleich mit diesem Winkel (wenn der Krystall ein einaxiger ist) das erste Drehungsmoment ganz verschwindet. Es folgt hieraus, dafs, wenn, wie bei den Versuchen mit Topas und Zucker (32, 33), die Axenwirkung die diamagnetische Wirkung, welche (weil $Z > X$ und $Z > Y$) beide Mal in entgegengesetztem Sinne stattfindet, bei einer Entfernung der Polspitzen überwältigen soll, dieses bei der Aufhängung nach der Mittellinie Y *später* erfolgen mufs, als bei der Aufhängung nach X.

Bei möglichster Annäherung der Polspitzen stellte sich der Krystall beide Mal, wie ein diamagnetischer Körper, mit der Längenrichtung Z aequatorial, und warf sich, bei einer Verkürzung des Coconfadens, beide Mal um 90° herum. *Diefs geschah aber, bei der Aufhängung nach der Mittellinie Y, wenn der Krystall ungefähr 40*^{mm} *über die Linie der Polspitzen gehoben wurde; bei der Aufhängung nach X fand dieses aber schon nach einer Erhebung von 11*^{mm} *statt.*

39) Ein zweiaxiger Krystall, der die Säulenform hat, und dessen Masse magnetisch ist, mufs sich, zwischen den Polspitzen schwingend aufgehängt, nothwendig anders verhalten als ein einaxiger Krystall von ungefähr gleicher äufserer Form. Die Kraft nämlich, mit welcher der einaxige Krystall in die aequatoriale Lage getrieben wird, bleibt unverändert dieselbe, gleichviel wie wir denselben aufhängen, so lange seine Längenrichtung in der Horizontalebene schwingen kann. Ich fand dieses durch einen directen Versuch bestätigt, indem ich mit demselben Turmalin den Versuch der 8. Nummer in der Art drei Mal wiederholte, dafs ich, während die Polspitzen unverrückt blieben, den Turmalin nach drei verschiedenen, in einer auf der Säulenaxe senkrechten Ebene liegenden Richtungen aufhängte. Jedesmal war eine Erhebung von genau 24^{mm} nothwendig, um den Turmalin um 90^{0} herumzuwerfen, so dafs er sich aequatorial stellte.

Bei einem zweiaxigen Krystall kann diefs, welches auch die Lage der beiden optischen Axen seyn mag, *nicht* der Fall seyn. Wir wollen annehmen, dafs bei einem solchen Krystalle die Mittellinie *Y* mit der Axe der Säule zusammenfalle. Nach welcher Linie in der Ebene *XZ* wir den Krystall alsdann auch aufhängen mögen, die magnetische Wirkung hält ihn immer mit derselben Kraft in der axialen Lage fest, während die von den Polen ausgehende Abstofsung der beiden Axen ihn aequatorial zu stellen strebt, aber mit verschiedener Kraft. Wenn der Krystall nämlich nach der Richtung *Z* aufgehängt wird, und demnach die beiden optischen Axen horizontal schwingen, so streben die von jedem Magnetpole auf die beiden Axen wirkenden Kräfte Drehungen in entgegengesetztem Sinne hervorzubringen. Wenn aber der Krystall nach der Axe *X* aufgehängt ist, und demnach die Ebene der beiden Axen während der Schwingung des Krystalls immer vertical bleibt, so summiren sich die von jedem Magnetpole ausgehenden Kräfte, und die resultirende Kraft ist augenscheinlich gröfser als bei der vorigen Aufhängung. Ueberdiefs ist klar, dafs das Drehungs-

moment um so mehr wächst, je mehr sich die Richtung des Coconfadens von der Richtung *Z* entfernt und der Richtung *X* nähert.

40) Die vorstehenden Erwägungen führten mich zu dem Staurolithversuch der 34. Nummer zurück, und ich zweifelte nicht, dafs gerade dasjenige, was mir früher als eine unerklärte Anomalie Verlegenheit bereitet hatte, nun eine schöne Bestätigung meiner theoretischen Auffassungsweise abgeben würde.

Der Staurolithkrystall war durchscheinend und stark magnetisch. Er bildete eine 18^{mm} lange Säule, deren Querdurchschnitt ein unregelmäfsiges Sechseck *ABCDEF* war. Die gegenüberliegenden parallelen Seitenflächen hatten ungefähr denselben Abstand von einander, und dieser betrug 6^{mm}. Die Polspitzen wurden möglichst genähert, und bei allen Versuchen unverrückt in derselben Lage gehalten. Der Krystall wurde *erstens* senkrecht gegen die Seitenflächen *AF* und *CD*, dann *zweitens* senkrecht gegen die Seitenflächen *AB* und *DE* aufgehängt. In beiden Fällen war eine Erhebung von genau 25^{mm} über die Linie der Polspitzen erforderlich, damit der Krystall sich aequatorial stellte. Dann wurde *drittens* aber der Krystall senkrecht gegen die Seitenflächen *BC* und *EF* aufgehängt, und es war, bei der angewandten Stromstärke, nun nicht mehr möglich durch eine Hebung den Krystall um 90° herumzuwerfen; bei 100^{mm} Erhebung behauptete er wenigstens noch seine axiale Stellung. Hiernach wurden noch zwei Aufhängungen gemacht, die *vierte* nach der Halbirungslinie des Winkels bei *A*, welche auf der Linie der dritten Aufhängung senkrecht stand, und die *fünfte* nach der Halbirungslinie des Winkels bei *B*. Bei der vierten Aufhängung wurde der Krystall bei einer Erhebung von 23^{mm}, bei der fünften bei einer Erhebung von 50^{mm} bis 55^{mm} herumgeworfen. Das stärkste Drehungsmoment in Folge der Abstofsung der optischen Axen fand also bei der vierten und das schwächste bei der dritten Aufhängung statt. Wir ziehen hieraus die Schlufsfolge, dafs die allgemein durch *X* bezeichnete Richtung den

Win-

Winkel bei *A* halbirt, während die Richtung *Z* auf den Seitenflächen *BC* und *EF* senkrecht steht.

Es wurden hierauf die Winkel der Säule gemessen, und es fanden sich die Winkel bei *A* und *D* ungefähr 129°. Die Grundform aber ist bekanntlich eine gerade rhombische Säule, in welcher die stumpfen Winkel dem gemessenen gleich sind. Die Ebene der optischen Axen geht also durch die beiden stumpfen Kanten der Grundform. Die beiden Flächen *BC* und *DF*, durch welche die beiden spitzen Kanten abgestumpft sind, sind der Ebene der beiden optischen Axen parallel.

Es möchte vielleicht die oben gemachte Voraussetzung, dafs die Axe der Säule die Mittellinie zwischen den beiden optischen Axen ist, noch der Bestätigung bedürfen. Zu diesem Ende hängte ich die Staurolithsäule nach ihrer Längenrichtung auf; sie stellte sich mit der durch die beiden stumpfen Kanten gehenden Ebene aequatorial. Nach diesem Versuche kann kein Zweifel mehr über die gemachte Voraussetzung stattfinden.

41) Wir können die in der vorigen Nummer angewandte Beobachtungsweise auch dahin abändern, dafs wir die Staurolithsäule, statt sie bei den verschiedenen horizontalen Aufhängungen über die Linie der Polspitzen zu heben, um die Lage des Gleichgewichts in der Linie der Pole schwingen lassen, und aus der verschiedenen Schwingungsdauer die Axenwirkung bestimmen. Ich nahm zu diesem Ende die Polspitzen ganz fort, dann stellte sich die Säule bei der dritten Aufhängung axial, bei der vierten aequatorial; dann steckte ich die beiden Spitzen wieder ein und schob sie so weit vor, dafs auch bei dieser Aufhängung die aequatoriale Stellung in eine axiale überging. Da die magnetische Kraft, bei derselben Entfernung der Spitzen, bei den verschiedenen Aufhängungen unverändert dieselbe bleibt, so wird die Säule jedesmal durch eine Kraft gerichtet, die dieser constanten Kraft, *weniger* der veränderlichen auf die Axen wirkenden Kraft, gleich ist. Das Verhältnifs dieser letzten Kraft bei verschiedener Aufhängung läfst sich auf diesem

Wege ermitteln. Je mehr die Richtung der Aufhängung der oben durch *X* bezeichneten Richtung sich nähert, desto langsamer oscillirt der Krystall.

Diese Beobachtungsweise, die, wo es blofs darum handelt, Anschauungen zu geben, weniger bequem ist, weil sie gröfsere Sorgfalt fordert, hat ihrerseits den Vortheil einer gröfseren Anwendbarkeit; sie kann auch dann eintreten, wenn der Krystall so stark eisenhaltig ist, dafs die Axenwirkung die magnetische Anziehung nicht mehr überwältigen kann, wie diefs zum Beispiel bei einem Lepidolithkrystall der Fall war. Sie ist auch dann anwendbar, wenn der Krystall diamagnetisch ist und sich schon in Folge seiner Form aequatorial stellt. Eine Topassäule würde ein passendes Beispiel liefern. Hier *summiren* sich die diamagnetische Abstofsung und die Wirkung auf die Axen, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen.

42) Die letzten Nummern enthalten das erste Beispiel, wie man durch Hülfe eines Magneten die optischen Axen eines Krystalls bestimmen kann, und überraschend mufs es erscheinen, dafs hierbei der Krystall undurchsichtig und jede Spur der Krystallform verwischt seyn kann.

Auf demselben Wege können wir eine Beantwortung auf die Frage erhalten, ob eine derbe, durchsichtige, oder undurchsichtige, einaxig oder zweiaxig krystallisirende, Masse aus Elementarkrystallen besteht (es sey mir dieser nicht mineralogische Ausdruck hier gestattet), in denen eine Axenrichtung vorherrscht, oder wo dieses nicht der Fall ist, wie z. B. das optische Verhalten beim geschmolzenen Zucker kurz nach der Erstarrung letzteres, nach Verlauf längerer Zeit aber ersteres nachweiset.

43) Wenn wir eine Kugel (oder auch einen Rotationscylinder mit seiner Axe vertical) zwischen den beiden Polspitzen aufhängen, so kann dadurch keine Drehung hervorgebracht werden, dafs die Masse entweder magnetisch oder diamagnetisch ist. Die *einzige* Wirkung, die hier hervortreten kann, ist die Abstofsung der Axen. Ist die Kugel aus der Masse eines einaxigen Krystalls genommen, so wird sich, bei jeder Aufhängung, die Axe in die aequatoriale

Ebene stellen. Ehe sie aber in dieser Lage festgehalten wird, macht sie Oscillationen um dieselbe, die um so rascher sind, je weiter die Richtung der Aufhängung von der Richtung der Axe abweicht. Ein vorläufiger Versuch mit einer Bergkrystallkugel von 57mm Durchmesser hat gezeigt, dafs wir hier zu genauen Maafsbestimmungen gelangen können [1]).

Verzeichnen wir, bei irgend zwei verschiedenen Aufhängungen, auf der Kugel die beidesmalige Aequatorialebene, so bestimmt der Durchschnitt der beiden Ebenen die Axenrichtung des Krystalls.

Bei dieser letzten Bestimmung ist die äufsere Form ganz gleichgültig, sobald wir uns nur überzeugt haben, dafs bei der zu untersuchenden Masse die Axenwirkung den Magnetismus oder Diamagnetismus derselben überwunden hat.

Wenn die Masse endlich aus einem zweiaxigen Krystall genommen ist, so tritt bei dieser Bestimmung die Mittellinie zwischen den beiden Axen an die Stelle der einzigen Axe.

44) Schon Hr. Faraday hat auf die Modificationen aufmerksam gemacht, die eintreten, wenn ein Körper, statt zwischen Polspitzen, zwischen zwei Pol*flächen* aufgehängt wird. Was die diamagnetischen Körper betrifft, so ist der folgende Versuch charakteristisch.

Ich legte auf jeden Pol einen parallelepipedischen, 189mm langen Anker so auf, dafs die Polflächen, die ein Rechteck bildeten, das 67mm breit und 27mm hoch war, einander in solcher Entfernung gerade gegenüberstanden, dafs ein Wismuthcylinder, 34mm lang und 6mm dick, noch frei dazwischen schwingen konnte. Dieser Wismuthcylinder, so aufgehängt, dafs sein Schwerpunkt in die horizontale Mittellinie zwischen den beiden Polflächen fiel, stellte sich so lange *axial*, als der Schwerpunkt innerhalb der beiden Ebe-

1) Ich bemerke hierbei nur, dafs zu solchen Bestimmungen besser aus einer *andern* Krystallmasse genommen wird. Denn der Bergkrystall zeigte überhaupt die Axenwirkung gegen alle Erwartung schwach, und die Erscheinungen waren in mehreren Versuchen wenig hervortretend, weniger als bei allen übrigen Versuchen.

nen der Seitenflächen der Anker sich befand. Sobald er eine dieser beiden Ebenen überschritt, zeigten sich *zwei* stabile Gleichgewichtslagen, die eine nach der Mittellinie (axial), die andere senkrecht dagegen (aequatorial); rückte der Schwerpunkt weiter noch fort, so blieb bloſs die zweite dieser beiden stabilen Gleichgewichtslagen noch übrig. Alle diese Erscheinungen erklären sich vollständig aus einer nicht polaren Abstoſsung der Wismuthmasse durch die Pole des Elektromagneten.

45) Auf diese Erscheinungen, so wie auf die Stellung, welche eine magnetische Masse zwischen den Polflächen annimmt, müssen wir Rücksicht nehmen, wenn wir einen Krystall zwischen den Polflächen schwingen lassen, und die alsdann eintretenden Erscheinungen im Voraus bestimmen wollen. Die Turmalinsäule der 8. Nummer, in gleicher Weise wie der Wismuthcylinder aufgehängt, stellt sich in der Mitte *axial*, in den Ebenen der Seitenflächen der Anker *aequatorial*, und weiter hinweg wiederum *axial*. Die gröſsere Doppelspathplatte der 20. Nummer stellte sich, in *allen* Aufhängungen mit ihrer Axe nach der Mittellinie, innerhalb der beiden Ebenen der Seitenflächen der Anker den Diamagnetismus der Masse überwältigend, auſserhalb derselben vom Diamagnetismus unterstützt.

46) Es möchte wohl kaum noch der Bestätigung bedurft haben, daſs der Elektromagnet, in den beschriebenen Erscheinungen, ganz in derselben Art wie ein *permanenter Magnet* wirkt. Interessant aber war zu untersuchen, ob ein solcher Kraft genug besitze, um die Abstoſsung der Axen der Krystalle zur Anschauung zu bringen. Auf meine Veranlassung wiederholte Hr. vom Kolke, der mir mit Talent und Ausdauer bei meinen sämmtlichen Experimentaluntersuchungen als Assistent zur Seite stand, die Versuche der 4. bis 6. Nummer zuerst mit dem Magnete eines Ettinghausen'schen magnetoelektrischen Rotationsapparates, und später sogar mit einem kleinen Hufeisenmagnet, der an jedem seiner Pole kaum ein Kilogramm trug. Um die Pole zu nähern, legte er auf jede Endfläche des liegenden Mag-

neten einen, einige Millimeter dicken Eisenstab, dessen Enden er in passende Entfernung brachte, um zwischen denselben, in freier Luft, die Turmalinplatte schwingen zu lassen. Der Erfolg war ganz entschieden.

47) Die Versuche, die ich in der gegenwärtigen Abhandlung mitgetheilt habe, sind, nach meiner Meinung, hinreichend, um das in der ersten Nummer ausgesprochene allgemeine Gesetz und das Vorhandenseyn einer neuen Kraft, die bisher durch keine Erscheinung inducirt war, zu begründen. Die Beziehung der dadurch neu gewonnenen Resultate zu den beiden, Epoche machenden, Entdeckungen des Hrn. Faraday liegt zu nah, als daſs ich sie hier ganz unberührt lassen sollte.

Es scheint mir, daſs die Physiker der einen dieser beiden Entdeckungen, daſs nämlich *alle* Körper ohne Ausnahme entweder magnetisch oder diamagnetisch sind, noch nicht allgemein diejenige Wichtigkeit beilegen, die sie wirklich hat. Hr. Faraday hat nicht einzelne Erscheinungen beobachtet und beschrieben, wie Andere vor ihm, die nur halb dieselben erkannt haben muſsten, wenn sie dieselben als Transversalmagnetismus bezeichneten, sondern er hat ein *allgemeines Gesetz* ausgesprochen, und, wozu ich mich ganz unumwunden bekenne, eine ganz neue Wirkung der Magnete im Diamagnetismus nachgewiesen, wodurch allerdings die Natur der an und für sich schon so räthselhaften magnetischen Anziehung vorerst nur noch räthselhafter wird. Ich habe viele, aber vergebliche Versuche gemacht, um eine diamagnetische Polarität oder eine Reaction der diamagnetisch erregten Materie aufzufinden. Es scheint mir bis jetzt noch, namentlich wenn wir die hergebrachten Ideen über magnetische Vertheilung retten wollen, die einfachste Hypothese, daſs wir daneben den Diamagnetismus als eine allgemeine Abstoſsung der Masse ansehen.

Was die andere Faraday'sche Entdeckung betrifft, so schlieſse auch ich mich der allgemeinen Ansicht an, daſs in der beobachteten Drehung der Polarisationsebene keine directe Einwirkung des Magneten auf das Licht stattfindet,

sondern dafs diese erst durch eine magnetische oder diamagnetische Wirkung auf die kleinsten Massentheilchen hervorgerufen wird, wie sie von der Natur schon auf permanente Weise vielen Körpern, unter den Krystallen aber blofs dem Bergkrystall, und diesem nur nach der Richtung der Axe, eingeprägt ist.

48) Nach den von mir beschriebenen Erscheinungen geht von den Polen eines Magneten auf jeden ein- oder zweiaxigen Krystall eine eigenthümliche Einwirkung aus, die ihre Erklärung findet, wenn wir, als resultirende Wirkung, eine Abstofsung der Axenrichtungen annehmen, die von der magnetischen und diamagnetischen Beschaffenheit der Materie unabhängig ist. Diese Abstofsung hängt offenbar mit der Form der kleinsten Theilchen des Krystalls zusammen, und scheint da einzutreten, wo der Magnetismus nicht im Stande ist, eine vorübergehende Molecularveränderung hervorzubringen, welche die von Hrn. Faraday entdeckte Drehung der Polarisationsebene zur Folge hat.

Sollen wir annehmen, dafs die neue abstofsende Kraft eine durch die Form der kleinsten Massentheilchen hervorgebrachte Modification des Diamagnetismus ist? Auffallend wäre dann aber, dafs diese Kraft so stark ist, dafs sie, bei einer Aufhängung des Krystalls, die aus seiner Form hervorgehende, ursprünglich viel stärkere magnetische oder diamagnetische Richtkraft zu überwältigen im Stande ist, wenn die Magnetpole weiter entfernt werden. Die Versuche beweisen, dafs die neue Kraft langsamer mit der Entfernung abnimmt, als diese Richtkraft.

Jedenfalls stehen die Formen der kleinsten Massentheilchen und magnetischen Kräfte in gegenseitiger Beziehung, was uns zu dem merkwürdigen Resultate geführt hat, dafs wir Krystallisationsformen durch einen Magneten bestimmen können. Hierbei ist ferner eine Verwandtschaft derjenigen Kräfte, welche bei der Krystallisation wirksam sind und der magnetischen Kräfte als höchst wahrscheinlich in Aussicht gestellt. Der wichtigste Gesichtspunkt ist hier aber offenbar darin zu setzen, dafs die Richtungen, deren Ab-

stofsung aus der neuen Kraftäufserung resultirt, gerade diejenigen sind, welche zu dem Lichte in eigenthümlicher und ausschliefslicher Beziehung stehen, nach welchen dasselbe, beim Hindurchgehen, keine doppelte Brechung erleidet. Diese Beziehung wird nicht lange isolirt dastehen.

Bonn, den 25. Juli 1847.

V. *Ueber das Verhältnifs zwischen Magnetismus und Diamagnetismus; von Plücker.*

---

1) Hr. Faraday hat die von anderen Physikern aufgestellte Ansicht, *dafs der Diamagnetismus nur ein anderes Auftreten des gewöhnlichen Magnetismus sey*, durch die einzige Thatsache vollständig widerlegt, dafs während ein (nach Art des Eisens) magnetischer Körper, seiner ganzen Masse nach, von jedem der beiden Pole eines Magneten angezogen wird, ein diamagnetischer Körper von jedem Pole, seiner ganzen Masse nach, eine Abstofsung erfährt.

2) Hiernach wäre die einfachste Voraussetzung diejenige, *nach welcher magnetische und diamagnetische Kräfte entgegengesetzte, sich neutralisirende Zustände der Materie hervorrufen*: eine Voraussetzung, die auf den ersten Blick durch die von Hrn. Faraday durchgehends beobachtete Erscheinung unterstützt wird, dafs bei der Mischung einer magnetischen und einer diamagnetischen Substanz ein inintermediärer Zustand hervorgebracht wird, der von dem Verhältnisse der Mischung abhängt, wobei nur zu erwägen ist, dafs die magnetischen Kräfte in den gewöhnlichen Fällen unvergleichlich viel stärker sind als die diamagnetischen. Jeder diamagnetische Körper zeigt sich bei allmäliger Beimischung einer verhältnifsmäfsig geringen Quantität eines eisenhaltigen Körpers anfänglich immer schwächer diamagnetisch und wird bald magnetisch. Umgekehrt wird es nur in den Fällen sehr schwach magnetischer Substan-

Digitized by Google

zen zu erreichen seyn, das magnetische Verhalten einer gröfseren Masse, durch die Beimischung einer diamagnetischen Substanz in nicht übergrofser Menge, in das diamagnetische zu verwandeln. Wir müssen aber auch hier überall annehmen, dafs durch eine solche Beimischung die Wirkung des Magnetismus geschwächt wird, und zwar in stärkerem Grade, als wenn die beigemischte Substanz sich wie eine indifferente träge Masse verhielte.

3) Gegen die Voraussetzung der vorigen Nummer spricht aber allerdings schon der Umstand, dafs während ein zwischen den Magnetpolen magnetisch erregter Eisenstab an seinen Enden Polarität zeigt, bisher, aller Bemühungen ungeachtet, keine Spur von Polarität einer zwischen den Magnetpolen diamagnetisch erregten Substanz nachgewiesen worden ist. Jeder Gedanke aber an die Haltbarkeit der fraglichen Voraussetzung mufs in Folge der Versuche, über die ich nachstehend berichten werde, nothwendig aufgegeben werden.

4) Schon bei meinen ersten Versuchen über den magnetischen oder diamagnetischen Zustand der verschiedenen Pflanzen- und Thiertheile, wobei namentlich sehr kleine Massen bei möglichster Annäherung der Pole untersucht wurden, fiel es mir öfter als Anomalien auf, dafs, obwohl solche Körper, bis zur Berührung einem einzelnen Pole angenähert, von diesem abgestofsen wurden, sie sich dennoch zwischen den beiden Polen wie ein magnetischer Körper einstellten. Namentlich wurden Maikäferflügel, die sich zwischen den Polen magnetisch, das heifst mit ihrer Längenrichtung von einem Pole zum andern, einstellten, wenn sie mit der flachen Seite gegen einen der Pole gebracht wurden, von diesem wie diamagnetische Körper entschieden abgestofsen. Es war diefs eine Anomalie, deren Aufklärung ich späteren Versuchen vorbehielt, weil unterdefs die Versuche über die Einwirkung der Magnetpole auf die optischen Axen meine ganze Aufmerksamkeit auf kurze Zeit in Anspruch genommen hatten. Diese Versuche, denen ich die frühere Abhandlung gewidmet habe, waren durch die

Frage entstanden, worin der Magnetismus gewisser Pflanzentheile seinen Grund habe, und ob nicht vielleicht die Faserrichtung auf die Stellung, welche Pflanzentheile, an einem Coconfaden zwischen den beiden Magnetpolen aufgehängt, einnehmen, Einfluſs haben. Auf diese Frage zurückkommend, lieſs ich verschiedene Baumrinden schwingen, welche sich sämmtlich magnetisch zeigen, und gelangte hier, als ich insbesondere ein Stückchen Kirschbaumrinde von Rechtecksform, etwa 15^{mm} lang und halb so breit, nahm, zu dem ganz unerwarteten Resultate, daſs dasselbe, so aufgehängt, daſs es, mit seiner Längenrichtung horizontal schwingend, zwischen den beiden möglichst genäherten Polspitzen noch eben frei sich bewegen konnte, *sich aequatorial, wie ein diamagnetischer Körper;* wenn aber die Pole weiter von einander entfernt, oder wenn dasselbe über die Linie der Pole gehoben oder unter dieselbe gesenkt wurde, *sich axial, wie ein magnetischer Körper, einstellte.* Es ist offenbar, daſs in diesem Versuche, den ich mit verschiedenen Stückchen Kirschbaumrinde bei verschiedener Dimension und Faserrichtung wiederholte, *zwei ganz distincte Kräfte fortwährend in Thätigkeit waren, und daſs die eine, die magnetische, mit der Entfernung langsamer abnimmt, als die andere, die diamagnetische.*

5) Aus dem vereinzelten Versuche der vorigen Nummer, den ich schon vor der Abfassung meiner früheren Abhandlung anstellte, schien es mir um so bedenklicher, allgemeine Schlüsse über Magnetismus und Diamagnetismus zu ziehen, als zu befürchten stand, daſs, bei der complicirten Structur und chemischen Beschaffenheit der angewandten Substanz, irgend eine fremdartige unbekannte Ursache die beobachtete Erscheinung hervorgerufen haben möchte. Neue Versuche muſsten darüber entscheiden, ob *alle* Substanzen, die bei einem gewissen Abstande der Pole sich (mit schwacher Kraft) magnetisch einstellen, bei gröſserer Annäherung der Pole sich diamagnetisch verhalten, und die nächste Aufgabe war, einfachere Substanzen zu finden, die sich in möglichst geringem Grade magnetisch zei-

gen. Zu diesem Ende nahm ich Staniol, der sich (wahrscheinlich in Folge von beigemischtem Eisen) magnetisch verhielt, und schmolz es mit Wismuth zusammen. Bei gehörigem Verhältnifs dieser Legirung (mehr Wismuth als Zinn), die ich in Papier zu einer dünnen Stange von etwa 15^{mm} gofs, erreichte ich meinen Zweck. Die Stange verhielt sich gerade wie in dem obigen Versuche das Stückchen Kirschbaumrinde, das heifst, *sie stellte sich axial oder aequatorial, je nachdem die Polspitzen mehr oder weniger weit von einander abstanden.* Ich ziehe hieraus den Schlufs, dafs wir es mit einem allgemeinen Gesetze, und nicht blofs mit einer einzelnen Erscheinung zu thun haben. Eine solche ist auch bereits von Hrn. De la Rive bei der Kohle beobachtet worden [1]). Ich bemerke hierbei, dafs, während Hr. Faraday die Kohle magnetisch gefunden hat, ich meinerseits sowohl die gewöhnliche Holzkohle als auch die für elektrische Versuche bereitete Buchsbaumkohle diamagnetisch gefunden habe, was keinesweges befremden kann, weil ein Minimum von beigemischtem Eisen, das schon aus dem Organismus herrühren kann, eine Kohle magnetisch machen mufs, und es also, zwischen den von mir und Hrn. Faraday untersuchten Kohlen, auch solche geben wird, die sich wie die obige Legirung verhalten.

6) Ich halte hiernach für die vorläufig am meisten be-

1) Im Junihefte der *Bibliothèque universelle, p.* 171, wird meine erste Notiz über die Beziehung des Magnetismus zu den optischen Axen, wie sie, aus einem Briefe an Hrn. Arago vom 14. Juni, in den *Comptes rendus* abgedruckt ist, mitgetheilt, und dann fügt ihr Hr. De la Rive die nachfolgende Note bei.

J'ai fait comme M. Plücker *un grand nombre d'expériences sur l'action de l'aimant sur les corps. Je m'en permettrai d'en signaler ici une, qui m'a donné un résultat du même genre que ceux qu'a obtenu* M. Plücker; *elle est relative à l'action de l'électro-aimant sur le charbon, corps que j'ai trouvé être tantôt magnétique tantôt diamagnétique suivant son état moléculaire et quelquefois aussi suivant sa distance des poles de l'aimant.*

Diese Note ist die Veranlassung, dafs ich jetzt schon, in dem gegenwärtigen kurzen Aufsatze, einen Gegenstand behandle, den ich später, im Zusammenhange mit anderen, zu discutiren die Absicht hatte.

Digitized by Google

gründete Hypothese, *dafs die magnetischen und diamagnetischen Kräfte neben einander bestehen, und dafs, weil die erstere dieser Kräfte langsamer mit der Entfernung von den Polen des Magneten abnimmt, als letztere, derselbe Körper sich nach Umständen einmal wie ein magnetischer, das andere Mal wie ein diamagnetischer Körper verhalten kann.*

An das Vorstehende knüpfen sich mehrere Fragen an, die, in theoretischer Hinsicht, von Wichtigkeit sind, und neue Gesichtspunkte eröffnen.

Zuvörderst ist eine von Hrn. Faraday aus seinen Beobachtungen gezogene Folgerung widerlegt, und dagegen bewiesen, dafs es nicht möglich ist, durch Mischung entgegengesetzt sich verhaltender Substanzen eine solche darzustellen, die, in Beziehung auf Magnetismus und Diamagnetismus, *überhaupt indifferent* ist.

Aus den gewonnenen Resultaten scheint ferner nothwendig zu folgen, dafs derselbe Körper, etwa in der Form einer Kugel, in kleinerer und gröfserer Entfernung von einem Magnetpole, ihrer ganzen Masse nach, einmal abgestofsen, das andere Mal angezogen werden kann; dafs ferner eine kleinere und eine gröfsere Kugel, aus derselben Substanz geformt und beide Mal an einen Magnetpol angelegt, bezüglich abgestofsen und angezogen werden können.

7) Unsicherer möchte die Antwort auf die nachstehenden Fragen ausfallen.

Läfst sich das Verhalten jedes diamagnetischen Körpers, bei zunehmender Stärke des Magneten, durch die Vergröfserung der Entfernung in ein magnetisches Verhalten umwandeln? Dann würde es *in einer gewissen Entfernung keinen diamagnetischen Körper im Sinne des Hrn.* Faraday *mehr geben.* Ist es hiernach nicht wahrscheinlich, dafs wenn wir je durch eine feinere Aufhängungsweise es dahin bringen sollten, dafs alle Körper in Folge des Erdmagnetismus sich richteten, wie sie es in Folge eines nur mäfsig starken Magneten in der einen oder andern Weise thun, diese Richtung immer nur die eines magnetischen Körpers seyn würde? Wie weit können wir andererseits auch bei

stärker magnetischen Substanzen, indem wir den Mittelpunkt der Wirkung dem Polende möglichst nahe bringen und die Substanz in kleinen Fragmenten anwenden, die magnetische Wirkung schwächen oder dieselbe in die diamagnetische umkehren?

Ist es nothwendig, dafs eine Substanz, wenn sie einmal sich magnetisch, das andere Mal sich diamagnetisch verhalten soll, eine Mischung von magnetischen und diamagnetischen Substanzen ist? Oder kann, was mir nach meiner theoretischen Auffassung einstweilen noch wahrscheinlich vorkommt, auch ein *einfacher Körper* sich eben so verhalten? Ich halte die directe Beantwortung dieser Frage auf experimentalem Wege vorläufig für nicht möglich, weil die Gewifsheit wohl nicht zu erlangen seyn möchte, dafs solche einfache Körper, die die magnetische und diamagnetische Beschaffenheit, nach Hrn. Faraday, in geringem Grade zeigen, wirklich chemisch rein sind.

8) Wenn wir die in der gegenwärtigen Abhandlung beschriebenen Beobachtungen mit denjenigen, die ich in meiner vorigen Abhandlung beschrieben habe, in Verbindung bringen, so ergiebt sich, dafs von der dreifachen Wirkung die von den Polen eines Magneten ausgeht, nämlich:

1) der magnetischen Wirkung im engeren Sinne,
2) der von Hrn. Faraday entdeckten diamagnetischen Wirkung,
3) der auf die optischen Axen der Krystalle stattfindenden Wirkung (und der ihr wahrscheinlich entsprechenden, welche die Drehung der Polarisationsebene hervorbringt) [1]), *die zweite rascher mit der Entfernung abnimmt als die erste, und die erste rascher als die dritte.*

---

9) Bei der Durchsicht der vorstehenden Abhandlung kam mir die Vermuthung (wobei die Schlufsweise am Ende

1) Die anscheinend gleiche Beleuchtung respective gleiche Färbung des *ganzen* Gesichtsfeldes nach der Drehung der Polarisationsebene in den Versuchen des Hrn. Faraday beweist, dafs die hier beobachtete Wirkung nicht sehr rasch mit der Entfernung abnimmt.

der 5. Nummer im Allgemeinen ihre Richtigkeit behält), dafs Hr. Faraday die Kohle deshalb magnetisch, und ich die Kohle deshalb diamagnetisch gefunden habe, weil er dieselbe bei gröfserer und ich bei kleinerer Entfernung der Pole schwingen liefs. Ueberdiefs erschien es mir wünschenswerth, das allgemeine Resultat der 6. Nummer durch neue Beobachtungen zu bestätigen. Darum stellte ich noch die folgenden Versuche an, wobei ich wieder in der, in der früheren Abhandlung beschriebenen Weise verfuhr, aber zehn schwach geladene Grove'sche statt der früheren fünf nahm.

10) Zuvörderst fand ich meine Vermuthung vollkommen bestätigt; ich versuchte nach einander vier verschiedene Stückchen Kohle, die sämmtlich sich ganz übereinstimmend verhielten, und je nachdem die Entfernung der Polenden gröfser oder kleiner war sich magnetisch oder diamagnetisch einstellten. Ich will nur einen Versuch detailliren. Eines dieser Kohlenstückchen (gewöhnliche Holzkohle) war cylindrisch, ungefähr 14^{mm} lang und 6^{mm} dick. Bei einer Entfernung der Polspitzen von 17^{mm} stellte es sich aequatorial ein, wurde es aber um 24^{mm} über die Linie der Polspitzen gehoben, ging die aequatoriale Lage in die axiale Lage über, in welcher es auch noch bei einer Erhebung von 54^{mm} entschieden festgehalten wurde. Wurden ferner die beiden Polspitzen bis auf 55^{mm} von einander entfernt, so stellte es sich, in der Mitte zwischen beiden aufgehängt, axial, aber in einem Drittel der Entfernung aufgehängt, aequatorial. Die letzte Beobachtung, dafs derselbe Körper bei derselben Entfernung der Polspitzen an verschiedenen Stellen dieser Entfernung sich einmal wie ein magnetischer, das andere Mal wie ein diamagnetischer Körper verhält, konnten wir aus unserer Auffassungweise vorhersagen.

11) Ein Stückchen trocknes Apfelbaumholz und zwei nach verschiedener Richtung geschnittene Stückchen Tannenholz zeigten sich zwischen den bis auf 17^{mm} genäherten Polspitzen stärker diamagnetisch als die Kohle, stellten sich aber bei einer Erhebung entschieden, obwohl schwach magnetisch ein.

Ein cylindrisches Stückchen Meliszucker, 19^{mm} lang und 8^{mm} dick, zeigte den Uebergang von der aequatorialen Lage in die axiale recht gut.

12) Ein frischer vorjähriger Schufs eines Mandelbaums, 15^{mm} lang, verhielt sich bei einer Entfernung der Polspitzen von 16^{mm} diamagnetisch, und blieb es bei jeder Erhebung; die ganze Abschälung desselben verhielt sich ebenfalls diamagnetisch, warf sich aber, bei einer Erhebung von 24^{mm}, in die magnetische Lage herum.

Ein vorjähriger Schufs einer Cypresse, 16^{mm} lang, verhielt sich bei jeder Erhebung diamagnetisch, eben so die ganze Abschälung. Die äufserste braune Rinde allein war aber, so lange sie frei zwischen den beiden Polspitzen schwingen konnte, entschieden magnetisch [1]). Wenn man die Polspitzen bis auf 6 bis 7^{mm} einander annäherte, und das Stückchen Rinde dazwischen brachte, richtete es sich sehr stark diamagnetisch, und *wurde sogar aus der Linie der Polspitzen herausgeworfen.* Um 4 bis 5^{mm} gehoben, stellte es sich wieder magnetisch.

13) In einem Hühnerei findet sich nur in der weifsen Haut, welche die Schaale inwendig bekleidet, Magnetismus. Ein Stückchen dieser Haut verhielt sich zwischen den Polspitzen ebenfalls je nach der Entfernung diamagnetisch oder magnetisch [2]).

Bonn, den 8. September 1847.

1) Ein allgemeines Resultat, zu dem ich gleich zu Anfang meiner Experimental-Untersuchungen gelangt bin, das ich hier aber nur andeuten kann, besteht darin, dafs die äufserste Rinde aller Pflanzen magnetisch ist. — Alle derartigen Versuche, die ohne Kenntnifs der im gegenwärtigen Aufsatze mitgetheilten Resultate angestellt worden sind, müssen, ohne dafs die allgemeinen Folgerungen ihre Richtigkeit verloren hätten, im Einzelnen nothwendig unbestimmt und ungenau seyn, und bedürfen einer Wiederholung unter dem neuen Gesichtspunkte.

2) Um die oben beschriebenen Resultate mit Sicherheit zu erhalten, ist es unerläfslich, und zwar um so mehr, je leichter der aufgehängte Körper ist, diesem weder mit eisernen Instrumenten die gewünschte Form zu geben (ich bediene mich dazu zuletzt immer des Glases), noch auch denselben mit den Fingern anzufassen, wenn man mit diesen vorher Eisen berührt und sie nicht wieder abgewaschen hat. Ein mit einer Eisenfeile behandeltes Stück trockner Holzkohle war unter allen Verhältnissen magnetisch.

VI. *Beobachtung der weiſsen Nebensonnen auf dem durch die Sonne gehenden Horizontalkreise; von J. G. Galle.*

Am 12. März 1846 hatte ich hier zu Berlin Gelegenheit, bei einer ziemlich ausgebildeten Erscheinung von Ringen und Nebensonnen, die auf dem weiſsen Horizontalkreise zuweilen wahrgenommenen weiſsen Nebensonnen zu beobachten, welche sich zwischen den gewöhnlichen farbigen Nebensonnen und der Gegensonne befinden. Das Phänomen währte etwa 1 Stunde von $10\frac{3}{4}$ bis $11\frac{3}{4}$ Uhr Vormittags. Besonders lebhaft waren die gewöhnlichen farbigen Nebensonnen. Der zugehörige Ring von 22° Halbmesser war nur in der oberen Hälfte sichtbar, wo sich auch der obere Berührungsbogen zeigte, der (für $11^h\ 18'$) fast geradlinig war. Um $11\frac{3}{4}^h$, wo die übrigen Theile des Phänomens fast verschwunden waren, war auch der untere Berührungsbogen sichtbar, jedoch nur als eine formlose, unbestimmt blendende Helligkeit. Von den Nebensonnen ab zog sich nach Norden um den ganzen Himmel herum der weiſse Horizontalkreis, an verschiedenen Stellen die Helligkeit wechselnd, auch theilweis verschwindend und wieder entstehend. Auf demselben standen die weiſsen Nebensonnen, verwaschene weiſsliche Flecken, die Helligkeit häufig wechselnd oder ganz verschwindend. Eine Gegensonne war nicht bemerkbar. Von dem Ringe von 47° war ebenfalls nichts zu bemerken.

Die Messung der weiſsen Nebensonnen wurde so ausgeführt, daſs der Abstand der vertical unter denselben liegenden terrestrischen Objecte von den genau in West und Ost liegenden Objecten gemessen wurde, ein zwar wenig scharfes Verfahren, das jedoch befriedigende Resultat lieferte, und einen gröſseren Fehler als 1° im Endresultate nicht erwarten läſst. Es wird daher die Mittheilung dieser Messungen um so mehr gerechtfertigt erscheinen, da

über diesen Gegenstand bis jetzt nur ganz ungewisse Angaben vorhanden sind. Die Originalbeobachtungen und die daraus hergeleiteten Azimutalabstände von der Sonne sind folgende:

1846 März 12 m. bürg. Z.	Azimutalabstand der westl. Nebens. v. Westpunkt.	Azimutalabstand der östl. Nebens. v. Ostpunkt.	Azimutalabstand von der Sonne: westliche Nebensonne.	Azimutalabstand von der Sonne: östliche Nebensonne.
10^h 54′	8°		120° 35′	
11 0	10		120 49	
11 4		50°		120° 21′
11 7		49		120 15
11 8	11		119 28	
11 10		48		120 7
11 13		47½		120 29
11 15		48		121 35
11 17	13½		119 20	
		Mittel	120° 3′	120° 33′
	Collim. Fehler des	Octanten	— 6	— 6
			119° 57′	120° 27′

Demnach war im Mittel für 11^h 8′ m. Zeit bei 32° 38′ Sonnenhöhe der Azimutalabstand der weißen Nebensonne =120° 12′, oder der Abstand von der Sonne in Bogen des größten Kreises =93° 47′. Eine merkliche Aenderung des Abstandes war, wie man sieht, während der Dauer der Beobachtungen nicht zu bemerken. Die bisher darüber versuchten Theorien erweisen sich nach dieser Messung als ungenügend.

1847. ANNALEN №. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXII.

I. *Ueber das Dellmann'sche Elektrometer; von R. Kohlrausch in Rinteln.*

§. 1.

Das Bedürfniss, geringe Spuren von Reibungselektricität nicht nur nachweisen zu können, sondern selbst der Dichtigkeit nach zu bestimmen, hat mehrfach die Bestrebungen der Physiker dahin geleitet, Instrumente zu construiren, welche mit der Sicherheit der Coulomb'schen Drehwaage eine grössere Empfindlichkeit verbänden. Peltier [1]), Oersted [2]), Dellmann [3]) und Romershausen [4]) haben solche Instrumente bekannt gemacht. Alle kommen darin überein, dass ein sehr beweglicher horizontaler Hebel von einem neben ihm befindlichen, feststehenden und ebenfalls horizontalen Arme nach Mittheilung der Elektricität in horizontaler Drehung abgestossen wird, — dass dieser Abstossung eine andere, mit der Grösse des Ausschlagswinkels wachsende Kraft entgegenwirkt, — und dass endlich aus der Grösse dieses Winkels auf die Quantität der mitgetheilten Elektricität geschlossen werden soll.

Bei Peltier ruht der bewegliche Hebel auf einer Spitze, und nur auf den einen Arm wirkt die abstossende Kraft, da der andere kurz ist und ein Gegengewicht trägt; als Gegenkraft ist die Richtkraft eines kleinen Magneten benutzt, welcher an diesem Hebel angebracht ist.

Oersted verändert dieses Elektrometer ein Weniges.

1) *Annales de chim., Tom. LXII, p.* 422.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 53, S. 612.

3) Ebendaselbst, Bd. 55, S. 301; Bd. 18, S. 49; Programm des Gymnasiums zu Kreuznach vom Jahre 1842.

4) Poggendorff's Annalen, Bd. 69, S. 71.

Der metallene Hebel hängt bei ihm an einem Coconfaden, trägt ebenfalls einen schwachen Magneten, wird aber nicht von einem horizontalen festen Drahte abgestofsen, sondern von den Enden eines bogenförmig gekrümmten Metallbügels, dessen Ebene vertical gestellt ist. Hier wird freilich auf beide Arme des Hebels in gleichem Sinne abstofsend gewirkt, dagegen fällt die Wirkung der Elektricität in dem oberen Theile des Bügels fast ganz weg. Aufserdem hat man es mit zwei Gegenkräften zu thun, der Richtkraft des Magneten und der Torsionskraft des Coconfadens.

Dellmann hat eine glückliche Veränderung mit dem Oersted'schen Elektrometer vorgenommen, indem er statt des abstofsenden Metallbügels einen horizontalen Metallstreifen anbringt, den beweglichen Hebel aber in der Mitte mit einem Bügel versieht, so dafs seine Arme auf den beiden Seiten dieses Streifens schweben und sich der Länge nach anlegen können. Den Magneten läfst er weg, und bedient sich zum Maafse der Abstofsung blofs der Torsionskraft des Coconfadens [1]).

Romershausen giebt, abgesehen von den Vorrichtungen zum Auffangen der Luftelektricität, zu deren Beobachtung er das Elektrometer aufstellt, im Wesentlichen nur das Dellmann'sche Instrument. Statt des unpractischen Bügels im beweglichen Hebel ist dieser bei ihm gerade, und senkt sich in einen Ausschnitt des festen horizontalen Streifchens.

Die letzteren drei Instrumente sind, so weit bisher ihre Theorie gegeben ist, blofse Elektroskope. Dellmann hat die Hoffnung, das seinige zu quantitativen Bestimmungen brauchbar zu machen, in dem citirten Programme ausgesprochen, bis jetzt indessen, so viel mir bekannt geworden ist, darüber noch keine weiteren Mittheilungen veröffentlicht. Da nun sein Instrument, nach meinen Erfahrun-

1) Eine besondere Empfindlichkeit giebt er dem Instrumente durch seinen sogenannten Querdraht. Da indessen in diesem Aufsatze zunächst von dieser Einrichtung keine Rede seyn wird, so unterlasse ich es, desselben hier weiter zu erwähnen.

gen, eines hohen Grades der Vervollkommnung fähig ist, und dann eine ungemeine Bequemlichkeit im Gebrauche verstattet, so ist es vielleicht für die Elektrometrie von einigem Nutzen, die Theorie dieses Instruments zu geben und die bei seiner Vervollkommnung gemachten Erfahrungen mitzutheilen, zumal diese Erfahrungen für diejenigen Instrumente, bei welchen durch die Torsion eines Fadens eine sehr geringe abstofsende oder anziehende Kraft gemessen werden soll, von einigem Interesse seyn möchten.

§. 2. Beschreibung des Apparates.

Einiger Namen wegen, welche im Folgenden öfters gebraucht werden müssen, ist es nöthig, den schon mehrfach beschriebenen Apparat abermals kurz zu beschreiben; auch hat der von mir angewendete einige besondere Einrichtungen, ohne deren vorhergegangene Angabe ich in Verlegenheit kommen würde, mich kurz auszudrücken.

Auf Tafel V, Fig. 1 befindet sich eine Abbildung in halber Gröfse.

1) *a*, *a* ist ein dünnes Metall*streifchen* (Silber) mit zwei kleinen Füfsen auf den Schelllacksäulen *b*, *b* befestigt, welche ihrerseits vom Glasrohre *c*, *c* getragen werden. Dieses Rohr läfst sich durch den aufsen befindlichen Hebel *d*, *d* heben und senken, doch ist diese Bewegung durch die Stellschrauben *e* und *f* in bestimmte Gränzen einzuschliefsen. Damit bei diesem Heben und Senken keine Elektricität erregt werde, steckt das Rohr *c* in einem andern Glasrohre, welches in eine fest mit dem Gehäuse verbundene Messinghülse eingekittet ist. Es mufs sehr genau in ihm passen, damit die äufsere Luft von der inneren geschieden ist. Durch eine besondere Vorrichtung *t* ist jede seitliche Drehung des Streifchens bei seinen Bewegungen vermieden.

2) In dem Glasrohre *c* läfst sich ein zweites Glasröhrchen *h* (durch einen ähnlichen, in der Figur 1 aber nicht gezeichneten Hebel, welcher die in Charnieren beweglichen Drähte *g*, *g* fafst) auf und nieder bewegen. Dieses

Röhrchen trägt den *Zuleitungsdraht m, m.* Derselbe ist in den Enden des Glasrohrs mit möglichst wenig Schelllack festgekittet, so dafs er dessen Wände nicht berührt, läuft oben in eine federnde Spirale aus, unten in ein Knöpfchen. Wird er durch seinen Hebel gehoben, so drückt sich die Spirale an das Streifchen, welches zu dem Ende unten eine kleine Scheibe trägt; wird er gesenkt, so ist das Streifchen isolirt. Auch hier ist die Bewegung durch Stellschrauben in bestimmte Gränzen einzuschliefsen; das obere Ende der Spirale steht bei der niedrigsten Stellung einige Linien vom Streifchen ab.

3) An dem, unten in einen Schelllackfaden auslaufenden, Glasfaden *i* hängt ein feiner, gerader metallener *Waagebalken.* Er senkt sich mit seiner Mitte in einen Ausschnitt des Streifchens, so dafs er, da die beiden Arme des letzteren demgemäfs (Taf. V, Fig. 2) ausgebogen sind, an diese Arme mit seinen beiden Hälften sich der Länge nach anlegen kann. Von dem Boden des Ausschnitts im Streifchen steht der Waagebalken etwa 0,1 bis 0,2 Linien ab, wenn das Streifchen gesenkt ist; wird es gehoben, so berührt es die Mitte des Waagebalkens.

4) Ein getheilter Kreis *k, k* befindet sich unter dem Streifchen, und ist so gestellt, dafs der Durchmesser, welcher den Nullpunkt trifft, genau mit der Richtung des Streifchens übereinstimmt. Da das ganze Gehäuse, worin diese Theile eingeschlossen sind, zur Verminderung der Luftströmungen, aus dickem Metall besteht, und nur ein Deckel aus Spiegelglas *l, l* das zur Aufnahme des Glasfadens bestimmte Glasrohr trägt, so mufs der Winkel, unter welchem sich Waagebalken und Streifchen kreuzen, von oben abgelesen werden. Die Genauigkeit, mit welcher dieses durch Hülfe eines mit einer Marke versehenen schwach convexen Glases *q* und eines beweglichen Diopters *o* geschieht, reicht bis auf mindestens 0,2 Grad oder 12 Minuten.

5) Das Instrument steht mit 3 Stellschrauben *s*, von de-

nen nur eine gezeichnet ist, auf einem massiven eisernen Gestelle, Fig. 3, Taf. V. An diesem sind mit Charnieren zwei Hebel befestigt, durch welche die zur Bewegung der Glasröhrchen bestimmten Hebel dauernd, ohne also die Hände zu beschäftigen, herabgedrückt werden können. Eben so trägt das Gestell einen in einem Charniere beweglichen Draht, welcher zur Entladung an den Zuleitungsdraht *m* gelegt werden kann.

6) Der Glasfaden, an welchem der Waagebalken hängt, wird oben von einer Vorrichtung wie bei der Coulomb-schen Drehwaage getragen. Zunächst ist er in der Axe eines dicken Stahldrahtes *n* befestigt, welcher seinerseits den Zeiger *z* trägt. Dieser Zeiger sitzt so auf seinem Träger, dafs er mit der Richtung des Waagebalkens genau übereinstimmt, wenn auf diesen keine Kraft drehend wirkt (§. 20). Der unter dem Zeiger angebrachte getheilte Kreis *p* ist zu dem unteren Kreise *k*, *k* symmetrisch gestellt, so dafs die gleichen Zahlen gerade übereinander liegen. Stellt man also den Zeiger auf Null, so mufs sich der Waagebalken an das Streifchen ohne Torsion anlegen.

§. 3. Gebrauch des Apparats.

Man kann den Apparat genau wie die Coulomb'sche Drehwaage gebrauchen; folgender Gebrauch ist aber der bequemste.

1) Man stellt den Waagebalken rechtwinklig zum Streifchen, indem man den Zeiger auf 90° dreht (wobei es auf 5° Ungenauigkeit nicht ankommt), hebt Streifchen und Zuleitungsdraht, und theilt letzterem Elektricität mit. Da die drei Körperchen jetzt in (metallischer) Berührung sind, verbreitet sich die Elektricität auf ihnen.

2) Man hebt diese Berührung auf, indem man zuerst den Zuleitungsdraht und dann das Streifchen senkt. An die äufsere Luft kann jetzt von dem Streifchen und Waagebalken keine Elektricität übergehen, so dafs der Elek-

Digitized by Google

Röhrchen trägt den *Zuleitungsdraht m, m.* Derselbe ist in den Enden des Glasrohrs mit möglichst wenig Schelllack festgekittet, so dafs er dessen Wände nicht berührt, läuft oben in eine federnde Spirale aus, unten in ein Knöpfchen. Wird er durch seinen Hebel gehoben, so drückt sich die Spirale an das Streifchen, welches zu dem Ende unten eine kleine Scheibe trägt; wird er gesenkt, so ist das Streifchen isolirt. Auch hier ist die Bewegung durch Stellschrauben in bestimmte Gränzen einzuschliefsen; das obere Ende der Spirale steht bei der niedrigsten Stellung einige Linien vom Streifchen ab.

3) An dem, unten in einen Schelllackfaden auslaufenden, Glasfaden *i* hängt ein feiner, gerader metallener *Waagebalken.* Er senkt sich mit seiner Mitte in einen Ausschnitt des Streifchens, so dafs er, da die beiden Arme des letzteren demgemäfs (Taf. V, Fig. 2) ausgebogen sind, an diese Arme mit seinen beiden Hälften sich der Länge nach anlegen kann. Von dem Boden des Ausschnitts im Streifchen steht der Waagebalken etwa 0,1 bis 0,2 Linien ab, wenn das Streifchen gesenkt ist; wird es gehoben, so berührt es die Mitte des Waagebalkens.

4) Ein getheilter Kreis *k, k* befindet sich unter dem Streifchen, und ist so gestellt, dafs der Durchmesser, welcher den Nullpunkt trifft, genau mit der Richtung des Streifchens übereinstimmt. Da das ganze Gehäuse, worin diese Theile eingeschlossen sind, zur Verminderung der *Luftströmungen*, aus dickem Metall besteht, und nur ein Deckel aus Spiegelglas *l, l* das zur Aufnahme des Glasfadens bestimmte Glasrohr trägt, so mufs der Winkel, unter welchem sich Waagebalken und Streifchen kreuzen, von oben abgelesen werden. Die Genauigkeit, mit welcher dieses durch Hülfe eines mit einer Marke versehenen schwach convexen Glases *q* und eines beweglichen Diopters *o* geschieht, reicht bis auf mindestens 0,2 Grad oder 12 Minuten.

5) Das Instrument steht mit 3 Stellschrauben *s*, von d

nen nur eine gezeichnet ist, auf einem massiven eisernen Gestelle, Fig. 3, Taf. V. An diesem sind mit Charnieren zwei Hebel befestigt, durch welche die zur Bewegung der Glasröhrchen bestimmten Hebel dauernd, *ohne* also die Hände zu beschäftigen, herabgedrückt werden können. Eben so trägt das Gestell einen in einem Charniere beweglichen Draht, welcher zur Entladung an den Zuleitungsdraht *m* gelegt werden kann.

6) Der Glasfaden, an welchem der Waagebalken hängt, wird oben von einer Vorrichtung wie bei der Coulomb'schen Drehwaage getragen. Zunächst ist er in der Axe *eines* dicken Stahldrahtes *n* befestigt, welcher seinerseits den Zeiger *z* trägt. Dieser Zeiger sitzt so auf seinem *Träger*, dafs er mit der Richtung des Waagebalkens genau übereinstimmt, wenn auf diesen keine Kraft drehend wirkt (§. 20). Der unter dem Zeiger angebrachte getheilte Kreis *p* ist zu dem unteren Kreise *t, t* symmetrisch gestellt, so dafs die gleichen Zahlen gerade übereinander liegen. *Stellt* man also den Zeiger auf Null, so mufs *sich der* Waagebalken an das Streifchen ohne *Torsion* anlegen.

§. 3. Gebrauch des Apparats.

Man kann den Apparat genau wie die Coulomb'sche Drehwaage gebrauchen; folgender Gebrauch ist aber der bequemste.

1) Man stellt den Waagebalken rechtwinklig zum Streifchen, indem man den Zeiger auf 90° dreht (wobei es auf 5° Ungenauigkeit nicht ankommt), hebt Streifchen und Zuleitungsdraht, und theilt letzterem Elektricität mit. Da die drei Körperchen jetzt in (metallischer) Berührung sind, verbreitet sich die Elektricität auf ihnen.

2) Man hebt diese Berührung auf, indem man zuerst den Zuleitungsdraht und dann das Streifchen senkt. An die äufsere Luft kann jetzt von dem Streifchen und Waagebalken keine Elektricität übergeben, so dafs der Elek-

tricitätsverlust nur in der durch Schwefelsäure getrockneten Luft des Apparates stattfindet [1]).

3) Jetzt stellt man den Zeiger auf Null, und bekommt nach kurzem Schwanken des Waagebalkens einen bestimmten Winkel zwischen diesem und dem Streifchen, welcher der *Ausschlagswinkel* heifsen mag. Aus besonderen Gründen verringert sich durch den Elektricitätsverlust dieser Winkel im Zeitraum von einer Stunde erst um 6 bis 8 Grad, so dafs also, da er eine Minute nach Mittheilung der Elektricität abgelesen werden kann, der durch den Verlust hervorgebrachte Fehler innerhalb der sonstigen und nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler fällt.

4) Da Luftströmungen im Innern des Apparats immer zu vermuthen sind, erfordert der Ausschlagswinkel eine Correction. Man entladet zu dem Ende den Apparat, indem man das Streifchen hebt und an den ebenfalls gehobenen Zuleitungsdraht den im §. 2, 5 erwähnten Entladungsdraht legt. Nach 1 bis 2 Minuten (je nach der Spannung der mitgetheilten Elektricität) senkt man das Streifchen wieder, stellt durch Regulirung der Torsion den Waagebalken ungefähr auf den vorigen Ausschlagswinkel, und entnimmt aus der Differenz zwischen seinem Stande und dem des Zeigers *z* die Drehungsgröfse des Luftstroms.

5) Nachdem durch den Gebrauch der Tabelle III (§. 10) der Ausschlagswinkel von dem Einflusse der Luftströmung befreit ist, entnimmt man den elektrischen Werth für denselben aus der Tabelle II (§. 9). Die ganze Procedur ist in 3 bis 4 Minuten beendigt.

6) Zur Prüfung der Art der Elektricität hebt man nach der Bestimmung des Ausschlagswinkels den Zuleitungsdraht bis zur Berührung mit dem Streifchen, und nähert von unten allmälig eine schwach elektrisirte Lackstange oder Zinkscheibe. Je nach der Art der Elektricität wird sich

1) Die Säure befindet sich in dem ringförmigen flachen Glasgefäfse *r*, *r*.

nun der Ausschlagswinkel vergröfsern oder verkleinern u. s. w.

Anmerkung. Der Waagebalken wird hauptsächlich deshalb bei der Mittheilung der Elektricität rechtwinklig zum Streifchen gestellt, weil diefs die günstigste Stellung für eine möglichst grofse Aufnahme der dargebotenen Elektricität ist. Bei dieser Stellung geht, wenn man z. B. den Pol einer galvanischen Säule mit dem Zuleitungsdraht verbindet, ein $\frac{53}{30}$ Mal so grofses Quantum in meinen Apparat über, als wenn der Waagebalken der Länge nach am Streifchen anliegt, womit natürlich die Empfindlichkeit, d. h. der Ausschlagswinkel, wächst. Aber noch ein anderer Grund ist vorhanden, weshalb es nicht gut ist, den Waagebalken während der Elektricitätsmittheilung an das Streifchen anzulegen. Seine Enden adhäriren immer mehr oder weniger an dem Streifchen, so dafs selbst die Abstofsung geringer elektrischer Spannung nicht hinreicht die Körper zu trennen. Wendet man aber etwas dichtere Elektricität an, so ereignet es sich häufig, dafs eines der Enden nach der Mittheilung los läfst, während das andere noch haftet. Nun wird das freie Ende, wie das bei einem langen Glasfaden und dem geringen Gewichte des Waagebalkens leicht erklärlich ist, etwas zur Seite gedrängt, und somit nimmt das ganze System der Körper mehr von der mitgetheilten Elektricität auf, als sonst geschehen würde. Ereignet es sich gar, dafs durch die Heftigkeit der elektrischen Abstofsung der Waagebalken an beiden Enden abgestofsen ist, bevor man den Ueberträger von dem Zuleitungsdrahte entfernt hat, so tritt noch mehr Elektricität in das Streifchen, und der Ausschlagswinkel wird noch gröfser. Die hieraus entstehenden Fehlerquellen werden bei der oben bezeichneten Art zu experimentiren vermieden. Nicht nur die Erfahrung, sondern auch ein Blick auf die weiter unten zu erklärende Tabelle I (§. 8) lehren, dafs die genaue Stellung des Waagebalkens auf 90°, während man die Elektricität mittheilt, überflüssig sey.

Digitized by

§. 4. Vergleichung des Apparats mit der Coulomb'schen Drehwaage.

Es wäre thöricht ein neues Instrument einführen zu wollen, so lange ein anderes verbreitet ist, welches dieselben Dienste leistet. Um also die lange Monographie des Dellmann'schen Apparats zu rechtfertigen, vergleiche ich ihn rücksichtlich der Empfidlichkeit und Sicherheit mit der Coulomb'schen Drehwaage, und bemerke zum Voraus, dafs beide Instrumente ihren eigenthümlichen Wirkungskreis haben, aufserhalb dessen das eine die Dienste des anderen gar nicht oder nur kümmerlich versehen kann.

Da es in unserer Macht steht, durch Verlängerung des Fadens, an welchem der Hebel einer Coulomb'schen Drehwaage hängt, die Torsionskraft beliebig zu verringern, so scheint es, als könnten wir die Empfindlichkeit derselben beliebig steigern. Die Praxis zieht hier aber ziemlich bestimmte Gränzen durch den Umstand, dafs weder das Gewicht des Hebels noch seine Oberfläche in jedem beliebigen Verhältnisse zu der Torsionskraft des Fadens stehen können. Ist bei ganz feinem Faden das Gewicht des Hebels so bedeutend, dafs seine durch die Torsionsregulirungen hervorgebrachte Bewegung rücksichtlich ihrer Gröfse den Widerstand der Luft um ein Bedeutendes überwiegt, so werden endlose Schwankungen entstehen, welche der Beobachtung hinderlich sind. Diefs hat man jedoch bei der Anwendung eines dünnen Scheibchens am Ende des Hebels so leicht nicht zu befürchten; es tritt vielmehr bei zu geringer Torsionskraft des Fadens gewöhnlich der Fall ein, dafs der Widerstand der Luft gegen die Bewegung so bedeutend wird, dafs der Hebel nur höchst schwierig und langsam den Torsionsveränderungen folgt. Dadurch wird es dann sehr lästig, ihn vor der Mittheilung der Elektricität auf einen bestimmten Stand zu bringen, und diesen Stand nachher durch die Regulirung der Torsion wieder zu erreichen. Ausnehmend erschwert und unsicher gemacht wird diefs aber durch folgenden Umstand.

Digitized by Google

Je geringer die Torsionskraft des Fadens genommen wird, d. h. je kleinere abstoſsende Kräfte wir messen wollen, in ein desto gröſseres Verhältniſs zu ihnen tritt die drehende Kraft der im Innern des geschlossenen Gefäſses fast unabweislich circulirenden Luftströmungen. Bei der Coulomb'schen Drehwaage bieten der Schelllackhebel und die an seinem Ende angebrachte Scheibe oder Kugel, auch wenn sie im zartesten Maaſsstabe ausgeführt sind, dem Winde immer eine ziemlich bedeutende Fläche dar, so daſs es wohl zu begreifen ist, wie der Hebel eines solchen Instruments, wenn man fortfahren wollte die Torsionskraft des Fadens immer mehr zu verringern, zuletzt eine recht brauchbare Windfahne wird, zu elektrischen Messungen aber nicht mehr geeignet erscheint. Die beständigen Veränderungen in der Stärke des Luftstroms lassen nämlich einen solchen Hebel, wie ich mich oft zu überzeugen Gelegenheit hatte, nie zur Ruhe kommen, so daſs schon die Körperwärme des Beobachters zu bedeutenden Schwankungen Veranlassung wird. Nun kann man freilich durch mancherlei Schutzmittel (§. 22) den Einfluſs der Luftbewegung schwächen, doch haben auch diese Mittel ihre Gränze, und die besten reichen nicht aus, ihn ganz zu entfernen.

Somit ist es wohl klar, daſs die Empfindlichkeit der Coulomb'schen Drehwaage an bestimmte Gränzen gebunden ist. Ueberschreiten wir diese Gränzen, nehmen wir zu groſse Scheibchen, um ein gröſseres Elektricitätsquantum in Thätigkeit zu setzen, oder bedienen wir uns eines zu langen und feinen Fadens, so erfordert die Beobachtung nicht nur eine unverhältniſsmäſsige Zeit, wegen der äuſserst langsamen Bewegung des Hebels, sondern leidet auch durch die Veränderlichkeit der Luftströmung sehr an Genauigkeit. Beim Dellmann'schen Apparate stellt sich in dieser Beziehung ein weit günstigeres Resultat. Auf den feinen und an beiden Armen ganz gleichen Waagebalken wirken die Luftströmungen bei weitem weniger, und der Widerstand der Luft gegen seine Bewegungen wird so klein, daſs er eine schlanke Folgsamkeit gegen geringe Torsionsveränderungen zeigen kann.

Digitized by Google

Vergleichen wir nun beide Apparate rücksichtlich ihrer Empfindlicheit, so zeigt eine einfache Betrachtung ihrer Einrichtung, dafs man, wenn die Elektricitätsquelle reich, die Spannung der Elektricität aber sehr gering ist, des Dellmann'schen Apparats sich bedienen mufs, dafs aber die Coulomb'sche Drehwaage bessere Dienste leisten wird, wenn die Quelle arm, aber von nicht unbedeutender Spannung ist.

Um hierüber einige vergleichende Zahlen zu erhalten, verwandelte ich einen schon länger gebrauchten Dellmann'schen Apparat, nachdem ich das Streifchen herausgenommen, in eine Coulomb'sche Drehwaage. An demselben Glasfaden, welcher den Waagebalken vorher getrag enhatte, 21 Zoll lang und so fein war, dafs er sich, wenn man einen Knoten in ihn zu schlingen versuchte, zu einem Kreise von 0,3 Linien Durchmesser zusammenziehen liefs, ohne zu brechen, befestigte ich einen Schelllackhebel von äufserster Feinheit, welcher an seinem anderthalb Zoll langen Arme ein kreisförmiges Silberblättchen von $2\frac{3}{4}$ Par. Lin. Durchmesser trug. Durch ein Loch in dem Glasdeckel ward das andere eben so grofse Scheibchen in den Apparat gebracht. Es befand sich an einer $2\frac{1}{2}$ Zoll langen Lackstange, die ihrerseits unter einer kleinen Glasplatte befestigt war, welche bei dem Versuche das Loch im Deckel bedeckte. An diese Glasplatte war ein Holzstab gekittet, und mit solchen Vorrichtungen versehen, dafs er immer wieder genau auf dieselbe Weise an einem Brette befestigt werden konnte, welches durch gute Charniere mit einem neben dem Apparate befindlichen schweren Klotze verbunden war. So konnte das Probescheibchen an dem Holzstabe frei gehandhabt und schnell wieder genau auf dieselbe Stelle in den Apparat gebracht werden. Ich beobachtete nun auf die gewöhnliche Weise, indem ich vor und nach der elektrischen Mittheilung den Abstand von 5 Grad zwischen den Scheibchen hervorbrachte, dabei aber noch die Vorsicht gebrauchte, genau zu beobachten, ob wirklich das herausgenommene Scheibchen genau seinen vorigen Platz wieder erhalten hatte.

Mit dieser Drehwaage und zugleich mit einem andern

Dellmann'schen Apparat, welcher früher mit dem jetzt zur Drehwaage umgewandelten zugleich benutzt, und rücksichtlich der Empfindlichkeit oft verglichen worden war, stellte ich nun folgende Versuche an, bei deren Angabe ich noch bemerke, dafs die bei dem Dellmann'schen Apparate gegebenen Zahlen auf die Torsionskraft des in der Coulomb'schen Drehwaage befindlichen Glasfadens reducirt sind.

1) Die Luftströmungen waren in der Coulomb'schen Drehwaage von ungefähr doppelt so grofser Einwirkung als bei dem Dellmann'schen Apparat, jedoch immer noch erträglich, und bei den sehr günstigen Temperatur- und Strahlungsverhältnissen, unter welchen die Versuche angestellt wurden, bei weitem nicht so lästig als die langsame Bewegung des Hebels.

2) Ward der Pol einer Säule von 48 Elementen, deren anderer Pol gut abgeleitet war, und welche (§. 12) eine sehr constante Spannung zeigte, mit dem Dellmann'schen Apparate verbunden, so ergab sich ein Ausschlagswinkel von 40°, so dafs man, um den Waagebalken dem Streifchen auf 5° zu nähern, 287° Torsion hätte anwenden müssen. Als das Ende desselben ziemlich dünnen Polardrahts mit der Kante des Scheibchens der Coulomb'schen Drehwaage berührt wurde, ergab das Mittel der Versuche nur 18° Torsion.

3) An dem Ende eines langen Stabes hing an einem Seidenfaden eine Messingkugel von 22 Linien Durchmesser, welche immer wieder mit genau demselben Elektricitätsquantum geladen werden konnte [1]). Diese Ku-

1) Durch den Pol der Säule konnte dieses hier nicht geschehen, weil dessen schwache Spannung, wie oben im Verlaufe sich ergeben wird, für die Abstofsung in der Coulomb'schen Drehwaage nicht ausreichte. Ich will aber hier eine Methode angeben, wie man einen gröfseren isolirten Leiter genauer als mit Hülfe des gewöhnlichen Goldblattelektrometers bis zu einer bestimmten Spannung laden kann. Es dient dazu ebenfalls der Dellmann'sche Apparat in etwas anderer Form. Man nimmt statt des Metallgehäuses ein cylindrisches Glas, und führt durch dessen durchbohrte Seitenwand das Streifchen ein, läfst dieses aber aufsen etwa 2 Zoll vorragen. Das Streifchen braucht dabei keinen Ausschnitt zu bekommen,

Digitized by Google

gel ward das eine Mal an den Zuleitungsdraht des Dellmann'schen Apparats gebracht, und die Torsion bestimmt, welche erforderlich war, den Waagebalken auf 5° zu stellen; das andere Mal ward sie mit der Kante der Scheibe der Coulomb'schen Drehwaage berührt und die Torsion gemessen, welche demselben Winkel entsprach. — Die abstofsende Kraft im Dellmann'schen Apparate erwies sich hierbei ungefähr 40 Mal so grofs als bei der Coulomb'schen Drehwaage.

4) Von einem grofsen isolirten und elektrisirten Leiter ward mit der Scheibe der Drehwaage Elektricität an den Zuleitungsdraht des Dellmann'schen Apparats übertragen; dann ward nach abermaliger Berührung des Leiters die Scheibe in ihren Apparat gebracht. — Die abstofsende Kraft war jetzt in der Coulomb'schen Drehwaage gröfser, und verhielt sich zu der im anderen Apparate ungefähr wie 37 : 1.

Die Gründe dieser Ergebnisse liegen nun wohl auf der

sondern man wendet einen Waagebalken an, welcher ein wenig gekrümmt ist und zum Visiren an den Enden kleine angeschmolzene Kügelchen trägt. Der getheilte Kreis ist auf das Glas rund herum mit dem Diamanten aufgeschnitten, doch genügen zur Noth auch einzelne Striche als Marken. Den Glasfaden nimmt man so kurz und stark, dafs die Luftströmungen keinen Einflufs mehr äufsern. — Stellt man den Waagebalken in einem Winkel von etwa 10° zum Streifchen, und theilt diesem Elektricität mit, so wird er, wenn er oben nahe genug über dem Streifchen herläuft, durch die Vertheilung abgestofsen, indem die entgegengesetzte Elektricität in der Nähe seiner Mitte gebunden wird, die gleichartige freie und an dem längeren Hebel wirkende abstofsend das Uebergewicht erhält. Der Abstofsungswinkel wächst nun mit der Spannungder mitgetheilten Elektricität. — Zu dem oben benannten Zwecke bringt man den isolirten gröfseren Leiter aufsen in Berührung mit dem Streifchen, und kann, wenn man ein isolirtes, auf Wolle geriebenes Zinkscheibchen zum allmäligen Elektrisiren anwendet, ein etwa entstandenes Uebermaafs aber mit kleinen isolirten Leitern entfernt, mit Leichtigkeit immer wieder denselben Abstofsungswinkel hervorbringen. — Ich glaube, dafs dieses Instrument einer bedeutenden Vervollkommnung fähig wäre, wenn man es als eigentliches Elektrometer einrichten und zu diesem Zwecke den Waagebalken mit einem Spiegel nach Art der Magnetometer versehen wollte.

Digitized by Google

Hand. Der Dellmann'sche Apparat nimmt von einem ihm dargebotenen Elektricitätsquantum einen bei weitem gröfseren Theil in sich auf als das Scheibchen der Drehwaage. So geht z. B. von dem Quantum, welches sich auf der besprochenen Messingkugel von 22 Linien Durchmesser befindet, $\frac{10}{18}$ in den bei diesen Versuchen benutzten Dellmann'schen Apparat über, während von dem übergegangenen Quantum $\frac{100}{235}$ sich in dem Streifchen nebst Waagebalken befinden, so dafs also, wenn wir für den Fufs des Streifchens ein Ungefähres in Abrechnung bringen, immerhin $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ der gesammten, vorher auf der Kugel befindlichen, Elektricitätsmenge jetzt zur Abstofsung des Waagebalkens verwendet wird.

Von dem Ende eines dünnen Polardrahtes konnte das Scheibchen der Drehwaage bei gleicher Spannung der Elektricität ein gröfseres Quantum aufnehmen als von der Kugel. Ward in letztere ein hervorragender Draht von einigen Zollen Länge gesteckt, so nahm auch von dessen Ende die Scheibe viel mehr auf als von der Fläche der Kugel.

Die vierte Erscheinung ist eben so klar. Das auf dem Scheibchen befindliche Quantum ward in der Drehwaage auf vortheilhafte Weise zur Abstofsung benutzt; berührte man aber mit dem Scheibchen den Dellmann'schen Apparat, so ging seine Elektricität freilich zum gröfsten Theile in diesen über, hatte sich aber auf dem Zuleitungsdraht, dem Streifchen und dem Waagebalken, also über eine solche Fläche zu verbreiten, dafs die Dichtigkeit der elektrischen Schicht aufserordentlich gering werden mufste.

Nach Art der Untersuchung, welche man anzustellen hat, wird man sich also des einen oder des anderen Instruments bedienen müssen. Kann man nur ganz kleine Ueberträger anwenden, so ist die Coulomb'sche Drehwaage weit empfindlicher, namentlich wenn man ihr Scheibchen direct als Ueberträger gebraucht; können aber, oder müssen vielleicht die Ueberträger von bedeutenderer Gröfse genommen werden, wie z. B. bei der Cavallo'schen Methode zur Messung der Luftelektricität, oder hat man es gar mit

unendlich reichen Quellen wenig intensiver Elektricität zu thun, z. B. mit Säulen, so leistet der Dellmann'sche Apparat noch vortreffliche Dienste, wenn die Coulomb'sche Drehwaage uns schon lange im Stiche gelassen hat.

§. 5.

Die Empfindlichkeit des Dellmann'schen Apparats wäre jedoch von keinem Belange, wenn das Instrument nicht eine vollkommene deutliche Sprache führte und in seinen Angaben eine hinreichende Sicherheit verspräche.

Rücksichtlich der Sprache leuchtet wohl ein, dafs das Instrument gerade wie die Coulomb'sche Drehwaage gebraucht werden kann (§. 6). Diese Art zu experimentiren ist aber unbequem, und wir müssen die in §. 3 angegebene Beobachtungsweise vorziehen, bei welcher wir den Zeiger immer auf denselben Stand stellen, und aus der Gröfse des Ausschlagswinkels auf die Gröfse der mitgetheilten Elektricität schliefsen. Läfst in diesem Falle der Dellmann'sche Apparat auch nicht zu, dafs aus rein theoretischen Principien eine Tabelle aufgestellt werde, aus welcher das zu jedem Winkel gehörige Elektricitätsquantum herauszulesen ist, wie dieses (auch allenfalls unter Berücksichtigung der Luftströmungen) bei der Coulomb'schen Drehwaage durchgeführt werden könnte, so läfst er doch (§. 9) eine solche Tabelle aus einigen Versuchen berechnen, welche unabhängig von dem Quantum der mitgetheilten Elektricität erscheinen. Diese Tabelle wird freilich für Instrumente, welche in der Gestalt von Streifchen und Waagebalken sehr verschieden sind, immer erst besonders berechnet werden müssen, für alle nach gleichen Dimensionen construirten aber dieselbe seyn.

Die Sicherheit in den Angaben des Instruments ist keine absolute, und nimmt ab, je geringer das mitgetheilte Elektricitätsquantum wird, doch bleibt sie, nach meinen Erfahrungen, nicht hinter der Sicherheit der Coulomb'schen Drehwaage zurück. Es wird zweckmäfsig seyn, einige Resultate anzugeben.

Ich bediente mich zur Prüfung des Apparats einer Säule aus Zink, Kupfer und destillirtem Wasser, welche hinsicht-

lich der elektroskopischen Kraft am nicht abgeleiteten Pole sich aufserordentlich constant zeigte (§. 12). Entweder ward nun der freie Pol durch einen langen Draht mit isolirender Handhabe mit dem Zuleitungsdraht verbunden, oder es ward in das letzte Gläschen ein isolirter langer Draht gestellt, und von dessen Ende durch die mehrfach erwähnte Messingkugel Elektricität an den Apparat übertragen. In beiden Fällen mufsten sich die elektrischen Werthe, welche aus der Tabelle II (§. 11) entnommen wurden, wie die Anzahlen der angewendeten Elemente der Kette verhalten.

1) Der Pol der Säule ward mit dem Zuleitungsdrahte verbunden.

a) Den Grad der Schwankungen im Ausschlagswinkel, wenn dieselbe Messung wiederholt wird, sieht man aus folgenden Zahlen, welche bei 48 Elementen diesen Winkel in Graden ausdrücken: in 46,7 — 46,8 — 47 — 47. Die elektrischen Quantitäten, welche dem Apparat mitgetheilt waren, verhalten sich beim kleinsten und gröfsten Winkel wie 548 zu 554, so dafs also hier die gröfste Differenz $\frac{1}{91}$ der Quantität beträgt, oder etwas über die halbe Spannung am freien Pole eines einzigen Elements. Bei einer Säule von 24 Elementen zeigte sich die gröfste Schwankung ebenso.

Bediente ich mich der Coulomb'schen Drehwaage, indem ich mit der Kante des Scheibchens möglichst genau immer auf dieselbe Weise das Ende des Polardrahts berührte, so schwankten die Resultate zwischen 16° und 20° Torsion, ergaben also eine gröfste Differenz von $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ der zu prüfenden Spannung. Diefs ungünstige Resultat ist theilweise auf die Veränderlichkeit der Luftströmungen zu schieben, theilweise auf die Schwierigkeit, den Polardraht immer ganz genau auf dieselbe Weise zu berühren.

Die von Dellmann [1]) vorgeschlagene Coulomb'sche

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 53, S. 606.

Drehwaage, bei welcher das sonst bewegliche Scheibchen fest im Apparate steht und durch einen Zuleitungsdraht elektrisirt wird, prüfte ich ebenfalls, hatte jedoch den Zuleitungsdraht in der Art beweglich eingerichtet, dafs er von dem Scheibchen, nachdem Elektricität mitgetheilt war, zur Verhinderung des Elektricitätsverlustes nach Aufsen, abgedreht werden konnte. In dieser Gestalt gab, mit dem Pole der Säule verbunden, das Instrument die ziemlich bedeutende Torsion von etwa 90° für den Abstand von 5° zwischen den Scheibchen, was nicht zu verwundern ist, wenn man bedenkt, dafs hier der Zuleitungsdraht mit abstofsend wirkt, und dafs die beiden Scheibchen zusammen weit mehr Elektricität aufnehmen als ein einzelnes, sobald ihre Flächen bei der Berührung nicht ganz genau aneinanderliegen. Die Sicherheit der Messung war bei dieser Einrichtung ziemlich bedeutend, blieb aber doch noch hinter der des Dellmann'schen Apparats um das Dreifache zurück, indem bei einer gleichen Anzahl der Versuche der gröfste Fehler $\frac{1}{30}$ der zu messenden Spannung betrug.

b) Wurde beim Dellmann'schen Apparat das Mittel aus den vier Messungen bei 48 Elementen genommen und eben so das bei 24, so lieferte die Tabelle die Zahlen 5,534 und 2,765, welche sich wie 48 zu 23,98, also fast genau wie die Anzahlen der angewendeten Elemente verhalten.

Anmerkung. Bei diesen Versuchen mufs man dafür sorgen, dafs die Säule nicht unmittelbar vorher mehr oder minder vollkommen geschlossen gewesen ist (§. 12). Dann mufs man auch, wenn man genau gleiche Ausschläge bekommen will, auf die Zeit ihrer Verbindung mit dem Zuleitungsdrahte Rücksicht nehmen. Währt diese Zeit über 10 Secunden, so ist eine noch längere Dauer gleichgültig, berührt man aber den Zuleitungsdraht nur ein einziges Mal momentan, so wird der Ausschlagswinkel aus Gründen, welche weiter unten angeführt sind, durchschnittlich um etwa einen Grad zu klein.

2)

Digitized by Google

2) Mittheilung bestimmter elektrischer Quantitäten durch Uebertragung mit der Kugel.

Es ist eine ziemlich schwierige Aufgabe, auf einem Ueberträger, z. B. der bezeichneten Kugel, immer genau dasselbe Elektricitätsquantum aufzuhäufen. Die Genauigkeit der oben (in der Note) angegebenen Methode reicht bei weitem nicht aus, wenn es darauf ankommt zu entscheiden, ob kleine Differenzen in den Resultaten der Messung wirklich allein auf das Instrument zu schieben sind. Ich bediente mich also lieber wieder der Elektricität der Säule, deren Spannung von Zeit zu Zeit an einem zweiten Instrumente in der vorsinnigen Weise geprüft und ganz constant befunden wurde, stiefs aber trotz dem auf Schwierigkeiten, welche ich hier aus dem Grunde anführe, weil ihre Ursache zur Erklärung einer bestimmten Unvollkommenheit des Apparats dienen wird.

Dafs man mit der Kugel den Polardraht immer genau auf dieselbe Weise berühren müsse, weil sie bei einer mehr tangentialen Berührung weniger Elektricität aufnimmt als bei einer centralen (wo der verlängert gedachte Draht ihren Mittelpunkt schneidet); dafs der Stab während der Elektrisirung immer dieselbe Lage zur Kugel haben müsse wegen der sonst veränderlichen Gröfse der Rückbindung; dafs endlich bei der Berührung des Zuleitungsdrahts eine gleiche Rücksicht auf die Lage der Körper zu nehmen sey, ist wohl kaum nöthig zu bemerken; vielmehr jedoch kommt es auf die Art der Isolirung an. Ueber die Schwierigkeit derartiger Versuche hat sich Munck af Rosenschöld freilich bei Gelegenheit eines anderen Beispiels in seinen Untersuchungen über Vertheilung und Bindung der Elektricität [1]) ausgesprochen, und namentlich auf die »Rückwirkung« der Isolatoren hingewiesen, worunter gewifs die Einwirkung der auf dem Isolator vertheilten Elektricität verstanden werden soll.

Auf einer frischen Schelllackscheibe wird durch Annäherung eines elektrischen Körpers nur schwierig und in geringem Maafse die Elektricität vertheilt, mit grofser Leich-

tigkeit aber auf dem Glase. In der kürzesten Zeit wird hier schon ein bedeutendes Quantum Elektricität gebunden, welches sich nach Entfernung der Ursache erst sehr allmälig wieder verliert. In erhöhtem Grade zeigt sich die Erscheinung, wenn das Glas nicht isolirt ist, doch tritt dann auch weit rascher der indifferente Zustand wieder ein. Hält man mit feuchten Fingern eine von Staub gereinigte Glastafel von einigen Quadratzollen an einer der Ecken, und nähert ihr eine auf Wolle geriebene, also schwach + elektrische Zinkscheibe bis auf ½ Zoll nur eine Secunde lang, so giebt jetzt die Tafel, einerlei mit welcher Seite, über den Knopf eines Säulenelektroskops gehalten, einen starken negativen Ausschlag, dessen letzte Spuren sich erst nach einer halben Minute und länger verlieren, obschon die feuchte Verbindung mit dem Körper des Beobachters noch fortbesteht. Dauert die Annäherung der Zinkscheibe längere Zeit, so wird mehr Elektricität gebunden, und verliert sich auch erst später. Ist die Tafel mit einer der Ecken an eine Schelllackscheibe gekittet, welche an einer längeren Lackstange gehandhabt wird, so erfolgt die Trennung der Elektricitäten langsamer, weil die freie nur schwierig über das Lack hin sich bewegen kann, es dauert aber auch sehr lange, bis der indifferente Zustand wieder eingetreten ist; eine Minute der Annäherung der Zinkscheibe reicht hin, eine halbe Stunde lang die Elektricitäten getrennt zu erhalten; die Glastafel giebt, über den Knopf des Elektroskops gehalten, einen negativen, die Lackscheibe einen positiven Ausschlag. Berührt man jedoch das Glas einige Secunden lang mit dem Finger, so hört bei ihm die negative Wirkung auf, und es tritt jetzt nach Entfernung des Fingers allmälig und anscheinend ziemlich rasch positive Elektricität von dem Lack auf das Glas über. — Beim Schelllack haben wir dieselbe Erscheinung, jedoch in viel geringerem Maafse, natürlich desto weniger, je reiner seine Oberfläche ist.

Diese Umstände machen es ganz unthunlich, den Ueber-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 69, S. 68.

träger mit Schelllack an das Ende eines Glasstabes zu kitten. Eine solche Vorrichtung wirkt wie ein Condensator, nur mit der Modification, daſs die Gröſse der Bindung und Rückbindung von der Zeit abhängig ist. Berührt man ungleiche Zeiten hindurch den elektrischen Körper, so wird ungleich viel Elektricität auf dem Ende des Stabes gebunden und damit proportional ein ungleiches Quantum vom Ueberträger aufgenommen. Bringt man diesen nun an das Elektrometer, so wird, je länger die Berührung dauert, desto mehr Elektricität in das Elektrometer übergehen. Im ersten Augenblicke giebt der Ueberträger nur seine freie Elektricität ab; dadurch wird ein Theil der auf dem Stabe gebundenen Elektricität seinerseits frei, und tritt allmälig von dem Ende desselben zurück, einen verhältniſsmäſsigen Theil der auf der Kugel rückgebundenen Elektricität entfesselnd. Was bei einem Metallstabe augenblicklich geschieht, erfolgt hier in einer sehr meſsbaren Zeit. Es schützt dagegen nicht, das obere Ende des Glasstabes, sogar einen Fuſs lang, mit Schelllack zu überziehen, denn die Elektricität bewegt sich zwischen dem Lack und dem Glase mit groſser Leichtigkeit. Mehr schon hilft es, wenn man das untere Ende des Stabes isolirt, und noch mehr, wenn man ihn ganz mit Lack überzieht.

Der Dellmann'sche Apparat ist sehr geeignet, die Gröſsenverhältnisse rücksichtlich dieser gebundenen Elektricität und der zu der Bindung erforderlichen Zeit zu bestimmen, doch ist die Sache wohl zu bekannt, als daſs es erlaubt wäre, sich länger dabei aufzuhalten. Den Einwand will ich nur noch zurückweisen, daſs das Steigen in den Angaben des Elektrometers bei längerer Berührung des Ueberträgers mit der Elektricitätsquelle und dem Zuleitungsdrahte des Instruments von der Elektricität herrühren könnte, welche vom Ueberträger auf den Isolator getrieben ist, und nun von letzterem allmälig zurückkehrt. Jede Rolle bei der Erscheinung spreche ich dieser Elektricität nicht ab, schreibe ihr aber eine sehr untergeordnete zu. Davon kann man sich bald überzeugen, wenn man den Ueberträger mit

Digitized by Google

dem Finger entladet und dann schnell das obere Ende des Stabes an das Elektroskop bringt; sogleich hat man den entgegengesetzten Ausschlag.

Versucht man es mit dem an den Glasstab gekitteten Ueberträger dadurch gleiche Angaben des Instruments bei Prüfung derselben Elektricitätsquelle zu erzielen, dafs man genau gleiche Zeiten bei der Berührung der Körper einhält, so erreicht man seinen Zweck ziemlich gut, doch wird man ein Wachsen der Angaben bemerken, wenn man die Versuche rasch auf einander folgen läfst.

Hängt man die Kugel durch einen seidenen Faden an das Ende des gefirnifsten Glasstabes, so entfernt man den störenden Einflufs je nach der Länge des Fadens mehr und mehr, bemerkt jedoch die Einwirkung noch häufig. Besser steht man sich also, statt des Glasstabes eine Metallstange zu nehmen. Sie wirkt natürlich noch mehr als Condensator als das Glas, jedoch in einer von der Zeit unabhängigen Weise.

Wenden wir diese Erfahrungen über die condensirende Eigenschaft des Glases auf den Dellmann'schen Apparat an, so ergiebt sich, dafs ähnliche Erscheinungen in ihm selbst auftreten müssen. Hier wirken der Glasfaden, an welchem, wenn auch durch einen Zoll langen Lackfaden getrennt, der Waagebalken hängt, der Glasdeckel des Gehäuses, das Röhrchen auf welchem das Streifchen befestigt ist, und namentlich das, welches den Zuleitungsdraht eingeschlossen enthält, auf ganz ähnliche Weise, und lassen in Verbindung mit der direct auf das Schelllack getriebenen und nur langsam von ihm zurückkehrenden Elektricität nicht zu, dafs der Apparat in ganz kurzer Zeit in einen vollkommen unelektrischen Zustand zu bringen ist, was sich allemal dann rächt, wenn man rasch hinter einander von der Messung intensiver Elektricität zu der von ganz geringer Spannung fortschreitet. Bei der Coulomb'schen Drehwaage konnte ich ebenfalls die letzten Spuren der Elektricität nur schwierig entfernen, und so wird es gewifs bei allen Elektrometern seyn, welche fein genug sind, um diese letzten Spu-

ren überhaupt erkennen zu lassen. Wenn ich aber auch glaubte den Dellmann'schen Apparat vollständig entladen zu haben, so stellten sich doch noch Ungleichheiten in den Ausschlagswinkeln ein, welche ich nach der Art, wie sie sich zeigten, nicht allein auf ein ungleiches Quantum der Elektricität im Ueberträger schieben kann, und welche wachsen, je geringer das mitgetheilte Quantum wird. Ich schiebe sie grofsentheils auf die angeführte Bindung durch die Isolatoren, deren Einflufs aus mir unbekannten Gründen veränderlich seyn mufs, theilweise auch darauf, dafs die blofse Berührung schwach aneinandergedrückter Drähte wohl nicht hinreicht, der Elektricität, wenn sie von ausnehmend geringer Spannung ist, einen immer gleich bequemen Weg darzubieten. Mit je weniger Schelllack übrigens die zu isolirenden Körper in Berührung sind, desto regelmäfsiger werden die Ausschläge. Häufig schon habe ich durch blofses Umkitten des Zuleitungsdrahts bedeutende Verbesserungen erzielt.

Um nun einen Begriff von der Gröfse dieser Schwankungen bei Mittheilung desselben Elektricitätsquantums zu geben, mögen folgende Data dienen.

a) Ein Seidenfaden von 2½ Zoll Länge trug die Kugel, welche als Ueberträger gebraucht wurde, und war fest in eine Drahtöhse geschlungen, welche ihrerseits an einen langen, aber gefirnifsten Glasstab gekittet war. Es wurden Säulen von 48, 40, 32, 24 und 16 Elementen in Anwendung gebracht, und die Elektricität des Polardrahts mit der Kugel übertragen. Jetzt mufsten sich die zu den Ausschlagswinkeln gehörigen Zahlen der Tabelle wie die Zahlen 6, 5, 4, 3 und 2 verhalten, und würden, wie der folgende Versuch *b* zeigen wird, dieses auch gewifs sehr nahe gethan haben, wenn ein Mittel aus mehreren Versuchen gezogen wäre. Um jedoch die Fehlerhaftigkeit des Instruments kennen zu lernen, machte ich jedesmal nur einen Versuch, und bekam aus der Tabelle Zahlen, welche sich verhielten wie 6 — 4,8 — 3,9 — 2,8 und 2,2.

Digitized by Google

Die Abweichungen waren also $-\frac{1}{25}$, $-\frac{1}{40}$, $-\frac{1}{15}$ und $+\frac{1}{16}$ des mitgetheilten Quantums.

b) Es ward bei Säulen von 48 und von 24 Elementen derselbe Versuch wiederholt, jedoch das Mittel aus je sieben Messungen genommen. Jetzt ergaben sich aus der Tabelle die Zahlen 2,24 und 1,11, welche sich verhalten wie 48 zu 23,7.

Die Fehler rühren theils von der Beobachtungsmethode her, theils vom Instrumente. Unter ungünstigen Umständen kann letzteres das mitgetheilte Quantum um $\frac{1}{6}$ verkehrt angeben, wenn es sehr gering, nämlich das auf der 22 Linien grofsen Kugel von 16 Elementen aufgehäufte ist, und diese Unrichtigkeit wächst noch, wenn das Quantum geringer wird. Jeder Physiker wird wissen, dafs ein solches Quantum aufserordentlich gering ist, indem dadurch das Goldblatt eines sehr empfindlichen Säulenelektroskops kaum um eine bis zwei Linien bewegt wird. Mit der Coulomb'schen Drehwaage eine solche Elektricität der Kugel zu prüfen, ist gänzlich unthunlich, da sogar die drei Mal so grofse von 48 Elementen kaum von ihr angedeutet, geschweige denn gemessen wird.

In einer Beziehung wirkt die condensirende Eigenschaft des Glases sehr vortheilhaft bei diesen Instrumenten, nämlich rücksichtlich des Elektricitätsverlustes. Ihr mufs man es hauptsächlich zuschreiben, dafs dieser Verlust so aufserordentlich gering ist, ja anomaler Weise verhältnifsmäfsig desto geringer wird, je gröfsere Spannung die mitgetheilte Elektricität besitzt [1]). Es verhalten sich nämlich in gleichen Zeiten die Verluste keineswegs wie die Dichtigkeiten, sondern viel eher wie deren Quadratwurzeln, doch habe ich ein ganz bestimmtes Gesetz darüber noch nicht gefunden.

1) Hr. Dr. Riefs zeigte mir, als ich ihm diese Bemerkung aus meinem bereits geschriebenen Aufsatz mittheilte, seine schon gedruckte, aber noch nicht im Buchhandel erschienene Abhandlung: „Ueber die Bestimmung elektrischer Dichtigkeiten in der Torsionswaage," worin dieselbe Erfahrung bekannt gemacht, und auf eine andere, mir allerdings richtiger scheinende Weise, erklärt ist.

Digitized by Google

Aufstellung der Tabellen.

§. 6.

Wollte man nicht in der §. 3 bezeichneten Weise die Versuche anstellen, sondern bei jedem derselben die Torsion so lange reguliren, bis immer derselbe Winkel z. B. von 10° zwischen dem Streifchen und Waagebalken hervorgebracht wäre, so würde die Aufstellung einer Tabelle für die dem Apparat mitgetheilten Quantitäten sehr einfach seyn. Das Gesetz, dafs sich die Elektricität in demselben Körper immer nach denselben Verhältnissen anordnet, ihr Quantum mag seyn, welches es will, bietet uns dazu die Hülfsmittel. Während bei der rechtwinkligen Stellung des Waagebalkens zum Streifchen Elektricität mitgetheilt wird, bilden diese beiden Körper mit dem Zuleitungsdrahte einen einzigen, so dafs, unabhängig von der Gröfse des mitgetheilten Quantums, die Theilung der Elektricität zwischen allen dreien immer nach demselben Verhältnisse erfolgen mufs. Wird jetzt der Zuleitungsdraht gesenkt, so tritt eine neue, in allen Fällen aber dieselbe Anordnung im Streifchen und Waagebalken ein. Hebt man darauf die Berührung zwischen diesen beiden Körpern auf, indem das Streifchen (immer bis zu derselben Tiefe) gesenkt wird, so ordnet sich die Elektricität zwar wieder um ein Weniges anders an, das Verhältnifs der Quantität im Streifchen zu der im Waagebalken mufs aber immer dasselbe seyn. Es mufs aber erlaubt seyn, das oben citirte Gesetz auch auf zwei getrennte Körper anzuwenden in folgender Art:

A. Ist, wie in diesem Falle, das Verhältnifs der Quantitäten in zwei Körpern genau dasselbe, so müssen sich die Elektricitäten in ihnen genau auf dieselbe Weise anordnen, wenn man sie einer gegenseitigen Einwirkung aussetzt, sobald die Körper nur genau immer in dieselbe Lage zu einander gebracht sind.

So sind wir also berechtigt zu behaupten, dafs bei verschiedenen Versuchen und verschiedenen Quantitäten der mitgetheilten Elektricität die Dichtigkeiten an irgend einem aber demselben Punkte des Streifchens oder des Waage-

Digitized by Google

balkens immer genau das Verhältnifs der mitgetheilten Quanta besitzen müssen, sobald nur diese Körper denselben Winkel mit einander machen. Da sich nun in einem solchen Falle die abstofsenden Kräfte, welche wir durch die Torsion des Fadens messen, wie die Quadrate der Dichtigkeiten homologer Punkte, also besser wie die Quadrate der mitgetheilten Elektricitätsmengen verhalten, so würden die Quadratwurzeln aus den Torsionen sogleich die Verhältnisse dieser Mengen angeben. Nähme man irgend eine Quantität als Einheit an, so liefse sich danach leicht eine Tabelle berechnen, welche für jede andere Torsion das Quantum durch diese Einheit ausdrückte.

§. 7.

Schwieriger gestaltet sich indessen die Aufstellung einer Tabelle, welche nach der im §. 3 bezeichneten Beobachtungsweise für jeden Ausschlagswinkel das Verhältnifs der Quantität angiebt. Diese Art zu messen hat aber etwas so ungemein bequemes, dafs es sich für denjenigen, welcher öfters sich dieser Instrumente bedienen will, schon der Mühe lohnt, einen Tag lang die zur Aufstellung einer solchen Tabelle nöthigen Vorversuche anzustellen, und einen zweiten Tag zu ihrer Berechnung zu verwenden.

Zur Aufstellung einer solchen Tabelle, welche ich mit II bezeichnen will, handelt es sich zunächst um eine andere Tabelle I, nämlich um ein Gesetz, welches die Zunahme der abstofsenden Kraft mit der Abnahme des Winkels zwischen Streifchen und Waagebalken ausspricht. Ich meine so: Hat man dem Apparate Elektricität mitgetheilt, und denkt sich nun durch allmälige Vermehrung der Torsion diesen Winkel mehr und mehr verkleinert und endlich zu Null gemacht, so müfste man das Gesetz der Reihe der zugehörigen Torsionen kennen. Man müfste also eine Gleichung besitzen, in welcher die Torsion (abstofsende Kraft) durch eine Function des Winkels und des mitgetheilten Elektricitätsquantums ausgedrückt erscheint. Dieser Ausdruck wird aber das Verhältnifs, in welchem bei Verminderung des Winkels die abstofsende Kraft zunimmt, un-

abhängig von der mitgetheilten Elektricitätsmenge erblicken lassen; er wird vielmehr ein Product seyn, dessen einer Factor das Quadrat dieser Menge ist [1]). Fassen wir nämlich zwei verschiedene Winkel α und β zwischen Streifchen und Waagebalken in's Auge, und sey für sie bei einem und demselben Elektricitätsquantum das Verhältniſs der abstoſsenden Kräfte oder Torsionen das von a zu b, so ist es bei dem $m$fachen dieses Quantums, wie aus §. 6, *A* folgt, das von am^2 zu bm^2. *Die Verhältnisse der abstoſsenden Kraft für verschiedene Winkel aber dasselbe Elektricitätsquantum sind also dieselben, dieses Quantum mag seyn welches es will.*

Besäſsen wir aber eine Tabelle I, welche für alle Winkel zwischen Waagebalken und Streifchen das Verhältniſs der abstoſsenden Kräfte bestimmte, so wäre es ein Leichtes aus ihr die intendirte Tabelle II zu berechnen, welche, irgend ein Elektricitätsquantum als Einheit genommen, für jeden Ausschlagswinkel (wo also der Zeiger auf Null gestellt ist) die im Apparate befindliche Quantität ablesen lieſse.

§. 8. Die Tabelle I.

Vorläufig weiſs ich nichts Besseres anzugeben, als die Tabelle I durch Torsionsversuche aufzustellen. Will man das Verhältniſs der abstoſsenden Kraft bei zwei Winkeln α und β erfahren, so theilt man in der gewöhnlichen Weise Elektricität mit, und bestimmt die Torsionen t und t' des Fadens, welche den Waagebalken nöthigen, diese Winkel mit dem Streifchen zu bilden. Das Verhältniſs $\frac{t}{t'}$ der ab-

1) Es wäre von Interesse für das Instrument, wenn ein gewandter Analyst die gewünschte Gleichung aufstellen wollte, wenn auch nur mit Rücksicht auf zwei sich kreuzende und im Kreuzungspunkte beweglich gedachte gleich lange elektrische Linien. Wenn auch der Ausschnitt im Streifchen bei ganz kleinen Winkeln eine bedeutende Modification herbeiführen müſste, so würde das Gesetz doch für gröſsere Winkel brauchbar seyn, zumal wenn die geringe Breite des Streifchens sich, wie es wahrscheinlich ist, als fast indifferent herausstellen sollte.

stofsenden Kräfte ist dasselbe, welches Elektricitätsquantum auch mitgetheilt sey. Dabei gebraucht man, des Elektricitätsverlustes wegen, die Vorsicht, erst t, dann t' und zuletzt wieder t zu bestimmen, und aus den doppelt gefundenen Werthen von t das Mittel zu nehmen. Natürlich ist es der Beobachtungsfehler wegen nöthig $\frac{t}{t'}$ aus dem Mittel einer gröfseren Anzahl von Versuchen zu bestimmen, auch die augenblicklich bei den Ständen des Waagebalkens herrschenden Luftströmungen (§. 20) zu berücksichtigen, indem man ihre drehende Kraft, je nach ihrer Richtung, den Torsionen zuzählt oder sie von ihnen subtrahirt.

So fortfahrend könnte man für alle Winkel das Verhältnifs der abstofsenden Kräfte aufsuchen, würde aber eine erhebliche Zeit mit dieser langweiligen Arbeit verbringen müssen. Es genügt indessen, dieses Verfahren auf eine kleinere Anzahl von Winkeln zu beschränken und die Werthe für die zwischenliegenden zu interpoliren. Wie dieses geschehen kann, wird am besten an einem Beispiele gezeigt werden, zu welchem ich die Zahlen von den Torsionsversuchen bei einem meiner Instrumente entlehne.

Es wurde immer mit der Torsion bei dem Stande des Waagebalkens auf 10° diejenige verglichen, welche bei 5, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 Grad herrschte, und für jeden dieser Winkel $\frac{t}{t'}$ aus dem Mittel einer ziemlichen Anzahl von Versuchen bestimmt. Nachdem die Verhältnisse alle auf denselben Nenner gebracht waren, stellten sich folgende Zahlen heraus, welche die Abstofsung bei den übrigen Winkeln bezeichnen, wenn die bei 10° gleich 100 gesetzt wurde.

Winkel zw. Streifch. u. Waagb. in Graden.	Abstofsungskraft der Elektricität.	Quotienten aufeinanderfolgender Kräfte.
0	230 (etwa)	0,435
5	149,2	
10	100	
20	52,68	0,53
30	32,13	0,61
40	20,76	0,646
50	13,45	0,648
60	8,70	0,647
70	5,39	0,619
80	2,38	0,442

Vergleicht man die Zahlen, welche das Verhältnifs der abstofsenden Kräfte ausdrücken von 20° bis 70°, so sieht man, dafs sie so ziemlich eine geometrische Reihe bilden, wie aus den nebenstehenden Quotienten zu ersehen ist. Man würde also einen erheblichen Fehler begehen, wenn man die Interpolation so vornehmen wollte, als ob z. B. zwischen den Gränzen von 40° und 50° die abstofsende Kraft in einer arithmetischen Reihe abnähme. Kaum zwischen 50° und 70° dürfte das erlaubt seyn, wovon man sich überzeugen wird, wenn man die Curve (die Winkel als Abscissen, die abstofsenden Kräfte als Ordinaten genommen) bildlich darstellt. Man wird vielmehr die Interpolation z. B. für den Winkel von 43° vornehmen, wenn man den Ausdruck

$$20{,}76 \, . \left(\frac{13{,}45}{20{,}76}\right)^{0{,}3}$$

auswerthet. Da nun einleuchtet, dafs dasselbe Verfahren auch für die Winkel zwischen 5° und 20°, wenn auch mit geringerer Richtigkeit, anzuwenden sey, so kann man sich allgemein so ausdrücken:

Bezeichnet $K_{\alpha.10}$ die abstofsende Kraft bei $\alpha.10$ Grad, und ist m kleiner als 10, so ist die abstofsende Kraft bei $\alpha.10+m^{0}$:

$$K_{\alpha.10+m} = K_{\alpha.10} \cdot \left(\frac{K_{(\alpha+1).10}}{K_{\alpha.10}}\right)^{\frac{m}{10}}.$$

Durch dieses Verfahren ist mit Hülfe der Logarithmentafeln die Interpolation vorzunehmen, und die Tabelle I für die Winkel von 5° bis 80° herzustellen. Für kleinere und gröfsere Winkel können wir das Instrument nicht gut gebrauchen, und wenn im §. 11 die Tabellen noch unter 5° Zahlen enthalten, so sind dieselben nur annäherungsweise richtig, unter 3° aber unbrauchbar.

§. 9. Die Tabelle II.

Um die Tabelle II aus der eben dargestellten abzuleiten, kann man folgenden Schlufs machen.

Bei dem *Ausschlagswinkel* ist die Torsion immer der Anzahl der Grade des Winkels gleich. Bringt ein elektrisches Quantum Q den Ausschlagswinkel m hervor, ein anderes q den Winkel n, so verhalten sich bei diesen verschiedenen Winkeln ihre abstofsenden Kräfte wie m zu n. Die Tabelle I lehrt aber, wie grofs die abstofsende Kraft der Quantität Q beim Winkel n gewesen seyn würde. Sind nämlich μ und ν die beiden zu den Winkeln m und n gehörigen Verhältnifszahlen der Tabelle I, so ist die abstofsende Kraft des Quantums Q beim Winkel n gleich $m \cdot \frac{\nu}{\mu}$. Da sich nun die Quantitäten wie die Quadratwurzeln der abstofsenden Kräfte verhalten, so ist:

$$Q : q = \sqrt{\left(m \cdot \frac{\nu}{\mu}\right)} : \sqrt{n}$$

oder:

$$Q = q \cdot \sqrt{\left(\frac{m \cdot \nu}{n \cdot \mu}\right)}.$$

Setzt man irgend ein Elektricitätsquantum q, z. B. das, welches den Ausschlagswinkel von 10° hervorbringt, gleich 1, so ist, namentlich wenn man die Logarithmen von μ aufbewahrt hat, welche bei der Interpolation in der Tabelle I gefunden waren, in einigen Stunden die Tabelle II

zu berechnen, die dann für jeden Ausschlagswinkel das mitgetheilte elektrische Quantum durch dasjenige ausdrückt, welches der Ausschlagswinkel von 10° herbeiführt.

Da in dieser Gestalt die Tabelle II nur eine Reihe von Quantitätsverhältnissen angiebt, so kann sie leicht auf jede andere Einheit reducirt werden. Hätte man vielleicht später einen Grund, die Einheit, welche zum Ausschlagswinkel β gehört, als Einheit anzunehmen, so brauchte man bloſs alle Zahlen der Tabelle durch die dem Winkel β angehörigen zu dividiren, um eine andere zu erhalten, welche nach dieser neuen Einheit die Quantitäten miſst. Dieses würde von Wichtigkeit werden, wenn es gelingen sollte, auf einem Ueberträger von bestimmter Gröſse, vielleicht durch Hülfe der Säule, überall und jeder Zeit dasselbe Elektricitätsquantum aufzuhäufen. Dadurch würden wir in den Stand gesetzt werden, uns eines gemeinsamen Maaſses bei elektrischen Messungen zu bedienen, was unter Umständen, z. B. bei der Luftelektricität, von bedeutendem Interesse seyn könnte [1]).

§. 10. Tabelle III, zur Correction wegen der Luftströmungen.

Stellen wir einen elektrischen Meſsversuch an, während im Inneren zugleich ein Luftstrom drehend auf den Waagebalken wirkt, so wird durch ihn der Ausschlagswinkel modificirt; und der aus der Tabelle für diesen genommene Werth mehr oder weniger unrichtig seyn. Es entsteht also hier die Frage: Wohin würde sich der Waagebalken gestellt haben, welches würde der Ausschlagswinkel gewesen seyn, wenn keine Luftströmung eingewirkt hätte? Ist letzterer aufgefunden und wird nun für ihn die Zahl der Tabelle II genommen, so hat man die Correction wegen der Luftströmung angebracht.

Zu diesem Zweck hat man zunächst die Stärke des Luft-

1) Es versteht sich, daſs dann jedes andere Elektrometer, sobald es nur eine eben so verständliche Sprache spricht, zu demselben Zwecke dienen könnte.

stroms, d. h. seine den Waagebalken drehende Kraft, durch einen Versuch auszumitteln, wenn die elektrische Messung vorgenommen, also der Ausschlagswinkel gefunden ist. Man entladet zu dem Ende den Apparat und regulirt nun die Torsion so, dafs der Waagebalken wieder den Stand bekommt, bis zu welchem er von der Elektricität abgestofsen war. Da dieser Stand jetzt mit dem des Zeigers übereinstimmen müfste (§. 2, No. 6), wenn gar keine Kraft im Innern drehend wirkte, so ergiebt die Differenz zwischen beiden sogleich die drehende Kraft des Luftstroms, und zwar gemessen durch die Torsionskraft des Fadens [1]). Eine Tabelle III zeigt nun für jeden Stand des Waagebalkens an, um wie viel der Ausschlagswinkel durch einen Grad Luftströmungstorsion modificirt werde, so dafs diese Zahl der Tabelle multiplicirt mit der Anzahl der gefundenen Grade den Winkel bezeichnet, um welchen je nach der Richtung der drehenden Einwirkung der beobachtete Ausschlagswinkel vergröfsert oder verkleinert werden mufs.

Beispiel: Der Ausschlagswinkel sey 23°, der Luftstrom 2°, und zwar in dem Sinne, dafs er den Winkel zu verkleinern strebt. Die Tabelle III giebt für 23° die Zahl 0,48. Der corrigirte Ausschlagswinkel ist also $23+2.0,48^{\circ}$.

Die Tabelle III wird nun folgendermafsen aufgestellt.

Es mag die Torsionskraft, mit welcher der Luftstrom den Waagebalken an das Streifchen anzulegen strebt, in ganzen Graden gemessen durch $+l$ ausgedrückt werden, während $-l$ seine Gröfse vorstellt, wenn er abdrehend wirkt. Wir stellen nun die Frage nicht in ihrer ursprünglichen Form: »Um wie viel verändert der Luftstrom l den Aus-

1) Man braucht nicht zu ängstlich dafür zu sorgen, dafs der Waagebalken bei der Bestimmung des Luftstroms genau wieder auf den vorigen Ausschlagswinkel zu stehen kommt, weil für nur wenig verschiedene Stände desselben der Strom fast gleiche Wirkung ausübt. Gröfsere Vorsicht ist dabei nur nöthig, wenn bei kleinen Ausschlagswinkeln die Strömung mehr als einige Grade Torsionskraft besitzt. Sehr zweckmäfsig wird man den Apparat so stellen, dafs die Richtung des Streifchens mit der gewöhnlichen Richtung des inneren Windes übereinstimmt (§. 20).

Digitized by Google

schlagswinkel m des Waagebalkens?« [1]) sondern kehren sie um und fragen? »Wie grofs mufs l seyn, damit der Ausschlagswinkel m um n^0 modificirt werde?«

Da der Luftstrom $\pm l$ die beim Ausschlagswinkel m herrschende Torsion m des Fadens um l Grad vergröfsert oder verkleinert, so ist die Frage dieselbe, als wollte man untersuchen, um wie viel Grad die Torsion m zu verändern sey, damit der Winkel m in den $m \mp n$ übergehe. Heifst diese Zahl der Grade l, so herrscht dann beim Winkel $m-n$ die Torsion $(m-n)+l$. Setzt nun die Tabelle I fest, dafs das Verhältnifs der abstofsenden Kräfte desselben elektrischen Quantums bei den Winkeln m und $m-n$ das von μ zu π sey, so ist die abstofsende Kraft der Elektricität bei $m-n^0$ gleich $m.\frac{\pi}{\mu}$. Diese ist der Torsion gleich, so dafs

$$m.\frac{\pi}{\mu}=(m-n)+l$$

seyn mufs, woraus sich

$$l=n+\frac{m}{\mu}.(\pi-\mu)$$

ergiebt. Eben so findet man für einen den Ausschlagswinkel vergröfsernden Luftstrom:

$$l=n-\frac{m}{\mu}(\varphi-\mu),$$

wenn μ und φ die Verhältnifszahlen der Tabelle I für die Winkel m und $m+n$ sind.

Im letzteren Fall ist aber $\varphi<\mu$, so dafs die Differenz $\varphi-\mu$ negativ ist, überhaupt also doch zu n addirt wird. Dadurch entsteht die practische Regel: Soll gefunden wer-

1) In dieser Form führt die Frage zu einer unpractischen Gleichung Bezeichnet nämlich x die durch den Luftstrom $\pm l$ herbeigeführte Modification des Ausschlagswinkels m, während μ und ν die zu den Winkeln m und $m \mp 10^0$ gehörigen Verhältnifszahlen der Tabelle I sind, so ist innerhalb der Gränzen des Luftstroms, bei denen man noch experimentiren kann, $m \pm x=(m \pm l).\left(\frac{\nu}{\mu}\right)^{\frac{x}{10}}$. Zu einer Prüfung des folgenden Verfahrens kann in einzelnen Beispielen die Gleichung immerhin dienen.

den, welches die Torsionsstärke l eines Luftstroms ist, der den in unbewegter Luft entstandenen Ausschlagswinkel m um n^0 modificirt, so addirt man zu n das Product, welches entsteht, wenn man $\frac{m}{\mu}$ mit der positiven Differenz der Verhältnifszahlen für m und $m \mp n$ (aus der Tabelle I) multiplicirt.

Die Gleichung für l, verglichen mit den Zahlen der Tabelle I, lehrt, dafs der Einflufs des Luftstroms bei kleinen Winkeln viel bedeutender sey als bei grofsen, bei 10° drei bis vier Mal so grofs als bei 75, und deshalb viel sorgfältiger beachtet werden müsse.

Da die Verhältnifszahlen der Tabelle I innerhalb der in der Praxis vorkommenden engen Gränzen von m und $m \mp n$ ziemlich eine arithmetische Reihe bilden, so wird $\mu - \pi$ sich von $\varphi - \mu$ nur sehr wenig unterscheiden, so dafs man für einen positiven und negativen Luftstrom dieselbe Tabelle benutzen kann. Ferner wird aus demselben Grunde $\mu - \pi$ mit n ziemlich genau proportional seyn, so dafs es erlaubt ist anzunehmen, eine p mal so grofse Veränderung des Ausschlagswinkels werde durch einen p mal so grofsen Luftstrom bewirkt [1]).

Man gelangt also zur Aufstellung der Tabelle III, wenn man durch die Formel für l zuerst ausfindig macht, wie grofs der Luftstrom seyn mufs, welcher den Ausschlagswinkel um einen Grad modificirt, und daraus durch eine einfache Proportion aufsucht, wie grofs die Modification dieses Winkels durch einen Strom von 1° Torsionsstärke aus-

1) Es gehört z. B. ein Luftstrom von 1°,55 Torsionskraft dazu, um den Ausschlagswinkel von 10° um einen Grad zu verändern. Nach obigem Schlusse müfste ein Strom von 4 . 1,55 also von 6°,1 diesen Winkel um 4° verändern. In der That gehört aber dazu nur ein Strom von 6°,02. Hier bleibt jedoch der durch das Correctionsverfahren entstehende Fehler innerhalb der Gränzen der sonstigen unvermeidlichen Beobachtungsfehler, wobei noch zu bemerken ist, dafs bei einem gut eingerichteten Instrumente ein Luftstrom von 6° schon zu den unter ungünstigen Umständen eintretenden gehört

ausfallen werde. Die letztere Gröfse ist in der Tabelle III (§. 11) für alle Ausschlagswinkel von 1° bis 80° gegeben, wobei ich zugleich bemerke, dafs diese Tafel nach meinen Erfahrungen, so wie sie da ist, für alle Dellmann'schen Elektrometer angewendet werden kann, wenn nur das Streifchen in seiner Gestalt nicht gar zu sehr von dem in §.2 beschriebenen abweicht.

Winkel in Graden.	Tab. I.	Tab. II.	Tab. III.	Winkel in Graden.	Tab. I.	Tab. II.	Tab. III.
1	214,2	0,22	0,81	41	19,87	4,54	0,36
2	199,1	0,32	0,78	42	19,03	4,70	0,35
3	174,9	0,41	0,75	43	18,22	4,86	0,35
4	161,6	0,50	0,73	44	17,45	5,02	0,34
5	149,2	0,58	0,71	45	16,71	5,19	0,34
6	137,7	0,66	0,69	46	16,00	5,36	0,34
7	127,1	0,75	0,67	47	15,32	5,54	0,33
8	117,3	0,83	0,65	48	14,67	5,72	0,33
9	108,3	0,91	0,63	49	14,05	5,91	0,32
10	100	1,00	0,61	50	13,45	6,10	0,32
11	93,79	1,08	0,60	51	12,88	6,29	0,32
12	87,97	1,17	0,59	52	12,33	6,49	0,31
13	82,50	1,25	0,57	53	11,80	6,70	0,31
14	77,38	1,34	0,56	54	11,30	6,91	0,30
15	72,58	1,44	0,55	55	10,82	7,13	0,30
16	68,07	1,53	0,54	56	10,34	7,35	0,30
17	63,84	1,63	0,53	57	9,92	7,58	0,29
18	59,88	1,73	0,52	58	9,49	7,82	0,29
19	56,16	1,84	0,51	59	9,09	8,06	0,28
20	52,68	1,94	0,50	60	8,70	8,30	0,28
21	50,14	2,04	0,49	61	8,29	8,58	0,27
22	47,72	2,15	0,48	62	7,91	8,85	0,27
23	45,42	2,25	0,48	63	7,53	9,14	0,26
24	43,23	2,36	0,47	64	7,18	9,44	0,26
25	41,14	2,46	0,46	65	6,85	9,74	0,25
26	39,16	2,58	0,45	66	6,53	10,05	0,24
27	37,27	2,69	0,44	67	6,22	10,38	0,23
28	35,47	2,81	0,44	68	5,93	10,71	0,23
29	33,76	2,93	0,43	69	5,65	11,05	0,22
30	32,13	3,06	0,42	70	5,39	11,40	0,21
31	30,76	3,17	0,41	71	4,97	11,96	0,20
32	29,44	3,30	0,41	72	4,58	12,54	0,19
33	28,18	3,42	0,40	73	4,22	13,16	0,17
34	26,98	3,55	0,40	74	3,89	13,80	0,15
35	25,82	3,68	0,39	75	3,58	14,47	0,14
36	24,72	3,82	0,38	76	3,30	15,18	0,12
37	23,66	3,95	0,38	77	3,04	15,91	0,10
38	22,65	4,09	0,37	78	2,80	16,69	0,08
39	21,68	4,21	0,37	79	2,58	17,49	0,06
40	20,76	4,39	0,36	80	2,38	18,33	0,03

Diese Tabellen, obschon sie sich speciell auf ein bestimmtes von mir gebrauchtes Instrument beziehen, und zwar dasjenige, welches im §. 2 beschrieben ist, habe ich deswegen vollständig mitgetheilt, weil es für denjenigen, welcher sie selbst aufstellen will, von Interesse seyn dürfte, seine Resultate mit den meinigen zu vergleichen. In sofern der Fuſs des Streifchens und der Ausschnitt in demselben von Einfluſs sind, werden verschiedene Tabellen zu verschiedenen Instrumenten auch kleine Verschiedenheiten zeigen. Daſs diese jedoch nur unbedeutend seyn werden, ergiebt sich aus folgendem Factum. Ich hatte ein Instrument so construirt, daſs das Streifchen nicht in seiner Mitte von Schelllacksäulen getragen wurde, sondern an einem Ende rechtwinklig aufgebogen war, so daſs eine Zoll lange metallische Fortsetzung desselben zur Befestigung an einer isolirenden Lackstange diente. Auſserdem war dieses Streifchen um mehrere Linien länger als der Waagebalken. Bei dieser Einrichtung nahm die abstoſsende Kraft desselben Elektricitätsquantums mit der Vergröſserung des Winkels nicht so schnell ab, als bei dem anderen Instrumente, wie aus der hier theilweise mitgetheilten Tabelle I zu ersehen ist. Diese weicht am meisten von der oben gegebenen Tabelle ab, während die Tabelle II wegen der Art, wie sie aus der ersten abgeleitet wird, für kleinere Winkel schon viel besser, und die dritte überall noch besser stimmt. Folgendes sind einige Zahlen aus den Tabellen für dieses Instrument:

Winkel.	Tab. I.	Tab. II.	Tab. III.	Winkel.	Tab. I.	Tab. II.	Tab. III.
5	140	0,60	0,75	40	24,4	4,00	0,40
10	100	1,00	0,64	50	16,5	5,50	0,34
20	56,7	1,88	0,52	60	10,4	7,59	0,27
30	35,9	2,89	0,46	70	6,9	10,07	0,17

Erwägt man, wie sehr verschieden hier die beiden Streifchen construirt waren, so wird man gewiſs der Behauptung beipflichten, daſs man für alle Instrumente, welche nach denselben Dimensionen construirt sind, auch wenn abso-

lute Gleichheit dieser Dimensionen nicht erreicht ist, wahrscheinlich dieselben Tabellen werde gebrauchen können, so dafs es, falls diese Art von Instrumenten sich verbreiten sollte, sehr der Mühe werth wäre, die Fehler auszumerzen, welche den oben mitgetheilten Tabellen sicher noch ankleben. Man sieht übrigens aus den Zahlen, welche für das an seinem Ende aufgebogene Streifchen galten, dafs man zur Steigerung der Empfindlichkeit ganz vortheilhaft die Enden des Streifchens mit gröfseren Scheiben versehen könne, wie das denn auch beim Waagebalken von bedeutendem Erfolge begleitet ist. Während aber dadurch nach einer Richtung hin das Instrument verbessert wird, verliert es an Brauchbarkeit in anderer Beziehung.

Die bei den Vorversuchen zur Aufstellung der Tabelle I begangenen Beobachtungsfehler rächen sich nur wenig bei der Tabelle II wegen der Art der Berechnung dieser letzteren, so dafs man nicht gar zu ängstlich bei der Construction der ersten Tabelle zu seyn braucht. Rücksichtlich dieser Vorversuche will ich aber noch Folgendes bemerken.

Man findet, wenn man durch Vermehrung der Torsion den Winkel zwischen Streifchen und Waagebalken auf einige Grade gebracht hat, dafs dann schon geringen Vermehrungen derselben der Waagebalken folgt, ja dafs er vom dritten oder zweiten Grade ab sich von selbst langsam an das Streifchen anlegt. Der Grund liegt in dem Ausschnitte, dem Fufse und der Seitenbiegung des Streifchens, und bedarf wohl keiner weiteren Erklärung. Da aber so unterhalb 5° die Aufstellung der Tabelle I ganz unsicher wird, wird es die der übrigen Tabellen zugleich mit, und schon aus diesem Grunde kann man das Instrument nicht gut mehr anwenden, wenn die zu prüfende Elektricität nicht mindestens einen Ausschlagswinkel von 4 bis 5 Grad hervorbringt.

Die elektrischen Quantitäten in der Tabelle II wachsen mit den Ausschlagswinkeln zuletzt ungemein rasch, und zwar so rasch, dafs die Mangelhaftigkeit im genauen Ablesen des

Winkels zu Beobachtungsfehlern führt, welche für manche Zwecke zu grofs sind. Zwischen 80° und 90° müssen die Zahlen der Tabelle II von 18,33 bis ∞ anwachsen, so dafs das Instrument zur Bestimmung solcher Elektricitätsmengen, welche einen Ausschlagswinkel von über 80° hervorbringen, abermals nicht geeignet erscheint. Hier kann man sich aber helfen, denn es ist ein Leichtes, die Tabelle II ebenfalls für solche Messungen aufzustellen, bei denen man den Zeiger nicht auf Null, sondern immer z. B. auf 90°, 180° oder 360° weiter stellt, so dafs beim Ausschlagswinkel m^0 z. B. die Torsion $180+m^0$ herrscht, ein Verfahren, durch welches, sobald überhaupt die Ausschlagswinkel eine Gröfse von 60° bis 70° überschreiten, an Genauigkeit gewonnen wird.

Bei der Aufstellung der Tabelle III rächen sich die kleinen Fehler der Tabelle I, welche durch die Art der Interpolation herbeigeführt sind, nicht unbeträchtlich. Die oben mitgetheilte Tabelle ist durch ein weitläufigeres Verfahren dieser Rache ziemlich entzogen.

Dafs übrigens alle drei Tafeln nach denselben Principien aufgestellt werden können, wenn das Streifchen nicht beweglich ist, die Mittheilung der Elektricität also nur geschehen kann, während der Waagebalken am Streifchen anliegt, bedarf wohl keines Beweises.

§. 12. Die galvanische Kette.

Bevor weiter über mögliche Anwendungen des Apparats gesprochen wird, möchte es nicht unzweckmäfsig seyn, die Erfahrungen mitzutheilen, welche mich zu dem Glauben veranlassen, dafs die elektroskopische Kraft der Säule zu einem brauchbaren Maafse für Reibungselektricität benutzt werden könne. Diese Erfahrungen bestehen in Folgendem.

a) Zusammengelöthete Streifen von Kupfer und Zink waren reihenweise isolirt an Stäben befestigt, und tauchten in Gläschen mit destillirtem Wasser. Der eine Pol war gut abgeleitet, und die Elektricität des andern ward in der §. 5, 1 *a* bezeichneten Weise wäh-

rend eines Zeitraums von vier Wochen öfters geprüft, indem die Säule beständig eingetaucht blieb. Bis auf 1° Schwankung stellten sich in der ersten Woche immer dieselben Ausschlagswinkel von 52° bis 53° heraus und nahmen dann allmälig ab, so dafs sie am Ende der Zeit nur noch 46° betrugen. Dabei hatte sich zuletzt das Zink dick mit dem Oxydul überzogen, und die Säule gab alsbald ihren ersten Ausschlagswinkel wieder, als die Enden der Metalle durch einen Feilstrich blofsgelegt wurden.

b) Wurde bis unmittelbar vor der Berührung des Zuleitungsdrahtes auch der freie Pol der Säule ableitend berührt, so war der Ausschlagswinkel bedeutend kleiner, ein Zeichen der schlechten Elektricitätsleitung durch das Wasser. Nach ganz kurzer Zeit war natürlich die ursprüngliche Spannung wieder da, doch geht daraus hervor, dafs die Feuchtigkeit der Luft einen geringen Einflufs auf die Spannung besitzen könne.

c) Die Säule ward, statt in Wasser, in verdünnte Salpetersäure (etwa $\frac{1}{20}$ concentr. Säure) gesetzt. Der anfängliche Ausschlagswinkel von 52° verringerte sich in drei Stunden bis auf 46, stellte sich aber fast vollkommen wieder her, als die Metalle an ihren Enden mit einem Feilstrich versehen wurden. Die Wiederholung des Versuches *b* zeigte sehr deutlich die bessere Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit.

d) In Wasser mit $\frac{1}{30}$ concentrirter Schwefelsäure gab die Säule ebenfalls den Ausschlag von 52°, welcher sich wie vorhin allmälig, doch langsamer verminderte, so dafs er nach einer Stunde noch 50°,3 betrug. Bei beiden Versuchen mit den verdünnten Säuren war die Verminderung der elektrischen Spannung kurz nach dem Eintauchen am bedeutendsten.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dafs es möglich seyn müsse, Säulen zu construiren, welche aller Orten dieselbe oder fast dieselbe elektroskopische Kraft besitzen, dafs aber zu diesem Zwecke verdünnte Säuren sich

weniger eignen als destillirtes Wasser, weil die Berührung zwischen der Flüssigkeit und dem Metalle das Resultat beim Wasser weit langsamer modificirt als bei den Säuren, welche die Oberfläche der Metalle schnell verändern.

§. 13. Gemeinsames Maafs für Elektrometer.

Bei allen Elektrometern, welche neben einander, namentlich aber, welche an verschiedenen Orten gebraucht werden, liegt der Wunsch sehr nahe, sie rücksichtlich ihrer Angaben vergleichen zu können. Die Empfindlichkeit zweier Elektrometer ist nun eine ganz verschiedene je nach der Art der Prüfung, wie sich oben bei der Vergleichung des Dellmann'schen Apparats mit der Coulomb'schen Drehwaage ergeben hat. Soll also die Empfindlichkeit eines Instruments angegeben werden, so mufs diefs in doppelter Rücksicht geschehen, ein Mal, wie grofs seine Angabe ausfällt, wenn ihm Elektricität von einer bestimmten Spannung, aber in unbegränzter Quantität geboten wird, von welcher es, wie vom Pole einer Säule, gleichsam gesättigt wird; das andere Mal, welche Bewegung es vornimmt, wenn das mitgetheilte Quantum eine ganz bestimmte Gröfse hat.

Der Dellmann'sche Apparat erfordert dieselbe Rücksicht. Zwei solche Instrumente können gleiche Ausschlagswinkel geben, wenn der Pol derselben Säule mit dem Zuleitungsdrahte verbunden wird, während sie sich ganz verschieden gegen mitgetheilte gleiche Quantitäten verhalten, je nachdem der Zuleitungsdraht bei beiden eine verschieden grofse Oberfläche hat, oder das ihn einschliefsende Röhrchen im einen durch Rückbindung einen gröfseren Theil der Elektricität fesselt als im andern. Wollte man z. B. diese Instrumente in der Art, wie Romershausen sinnreich angiebt [1]), zur Beobachtung der Luftelektricität anwenden, so würde die Vergleichung durch Verbindung des Zuleitungsdrahtes mit dem Pole der Säule geschehen müssen; wollte man aber die Cavallo'sche Methode benutzen, welche am Ende doch zu genauen quantitativen Bestimmungen die geeignetste seyn dürfte, so müssen wir die Instrumente

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 69.

rücksichtlich des Ausschlags vergleichen, den sie bei gleichen mitgetheilten Elektricitätsmengen geben.

Zu letzterem Zwecke könnte man nun die oben gewünschte, überall mit gleicher Spannung versehene, galvanische Combination benutzen. Eine solche würde auf einer Kugel von bestimmter Dimension (Maafskugel) immer dasselbe Elektricitätsquantum aufhäufen, wenn man mit dieser einen bestimmten Polardraht in bestimmter Weise berührte, wobei jedoch über die Art der Isolirung und den Schutz der Kugel gegen den Einflufs in der Nähe befindlicher, durch Bindung einwirkender Körper, ebenfalls das Nöthige festgesetzt seyn müfste. Hätte man sich über die Säule und alle übrigen Umstände geeinigt, so würde man zweckmäfsig das elektrische Quantum, welches von einem Elemente der Säule auf der Maafskugel aufgehäuft wird, zur Einheit der Quantität und die damit verbundene Dichtigkeit derselben zur Einheit der Dichtigkeit annehmen. Würden dann beim Dellmann'schen Apparate p Elemente durch Uebertragung mit der Kugel einen Ausschlagswinkel hervorbringen, welchem in der Tabelle II die Zahl z entspräche, so würde man nur mit $\frac{p}{z}$ alle Zahlen dieser Tabelle zu multipliciren brauchen, um eine neue Tabelle zu bekommen, welche, sobald die Maafskugel als Ueberträger angewendet wird, die Quantität der auf ihr befindlichen Elektricität unmittelbar in der vorgeschriebenen Einheit ausdrückt.

Es könnte aber unter manchen Umständen, und namentlich dann, wenn man verschiedene Ueberträger anwenden will, geeignet erscheinen, die Tabelle II so umzuformen, dafs sie die Elektricitätsmenge, welche wirklich in den Apparat getreten ist, unmittelbar in der als Einheit festgesetzten Quantität ausdrückt. Dazu dient folgende Betrachtung.

§. 14. Theilung der Elektricität zwischen einem Ueberträger und dem Apparate.

Da bei meiner Einrichtung des Dellmann'schen Apparats der Zuleitungsdraht, das Streifchen und der Waagebalken beliebig mit einander in Berührung gebracht und von ein-

ander getrennt werden können, so hält es nicht schwer das Verhältniſs auszumitteln, in welchem die Elektricität zwischen einem Ueberträger, z. B. der Maaſskugel, und dem Apparate sich theilt, ja auch in welchen Verhältnissen die Quantitäten in den einzelnen Theilen des Apparates sich befinden. Es lassen sich namentlich zu ersterem Zwecke verschiedene Methoden benutzen, welche alle nur mit leichten Rechnungen verknüpft sind, und von denen eine hier Platz finden möge.

Das Verhältniſs, in welchem sich die Elektricität zwischen der als Ueberträger benutzten Kugel und dem Apparate theilt, sey das von m zu n. Dieses Verhältniſs wird dasselbe seyn bei jedem mitgetheilten Elektricitätsquantum. Treibt nun eine in ihrer elektroskopischen Kraft recht constante Säule das elektrische Quantum q auf die Kugel, so wird nach der Berührung des Zuleitungsdrahtes noch das Quantum $\frac{q \cdot m}{m+n}$ auf der Kugel sich befinden. Dem hierbei entstandenen Ausschlagswinkel entspreche die Zahl z der Tabelle II. Ueberträgt man, ohne den Apparat zu entladen, wiederholt und rasch hinter einander die Elektricität der Säule durch die Kugel an den Zuleitungsdraht, so wird im Apparate bald so viele Elektricität aufgehäuft, daſs von der Kugel so gut wie keine mehr auf ihn übergeht [1]), also nach der Berührung des Zuleitungsdrahtes noch das Quantum q auf ihr sich befindet. Dem jetzt sich herausstellenden Ausschlagswinkel entspreche die Zahl Z der Tabelle II. Da nun:

$$\frac{q \cdot m}{m+n} : q = z : Z,$$

so ist:

$$\frac{m}{n} = \frac{z}{Z-z}.$$

---

1) Wäre z. B. die Kugel so klein, daſs $\frac{m}{n} = \frac{1}{2}$, so würde doch nach 15-maligem Uebertragen nur noch $\frac{1}{453}$ von der Elektricität derselben auf den Apparat hinübertreten.

Digitized by Google

Diese Methode ist sehr sicher, sobald die Säule aus so vielen Elementen besteht, dafs die Ausschlagswinkel grofs genug werden, und z so wie Z aus dem Mittel einer hinreichenden Anzahl von Versuchen bestimmt sind. Ist $\frac{m}{n}$ einmal gefunden, so sieht man leicht, wie die am Ende des vorigen § gewünschte Umformung der Tabelle II zu bewerkstelligen ist. Man überträgt mittelst der Maafskugel die Elektricität einer Säule von p Elementen an den Apparat; entspricht dem entstandenen Ausschlagswinkel die Zahl z der Tabelle II, so multiplicirt man alle ihre Zahlen mit $\frac{pn}{z(m+n)}$. — Es ist wohl noch nicht an der Zeit, bei diesen Punkten weiter zu verweilen, und mag das Angedeutete genügen.

I. Nachtrag über die elastische Nachwirkung beim Cocon- und Glasfaden, und die hygroskopische Eigenschaft des ersteren.

§. 15.

Nachdem W. Weber [1]) auf die elastische Nachwirkung bei den Seidenfäden aufmerksam gemacht hatte, konnte ihre Torsionskraft als Maafs einer anderen Kraft nur mit Mifstrauen benutzt werden. Weber hat diese Nachwirkung zunächst an longitudinal gespannten Fäden gemessen, dann auf ihr Vorhandenseyn bei Torsionen hingewiesen. Es liefs sich daher vermuthen, dafs selbst bei einem Faden von 8 bis 12 Zoll Länge eine geringere, aber etwas länger dauernde Torsion von erheblichem Einflusse seyn werde, in der Art, dafs ein am Faden hängender Körper seine frühere Lage erst nach einiger Zeit wieder einnimmt. Der Dellmann'sche Apparat, wenn er frei von Luftströmungen ist, eignet sich dazu, diese Vermuthung zu bestätigen. Man legt zu dem Ende den Waagebalken an das Streifchen, und läfst nun eine beliebige Torsion eintreten und einige Zeit andauern. Hebt man dann die Torsion auf,

1) Götting. gel. Anz., 1835, St. 8. — Poggend. Ann., Bd. 34, S. 247.

so sieht man bei gleichem Stande des Zeigers jetzt einen gröfseren Winkel zwischen Waagebalken und Streifchen, als vor der Torsion geherrscht hatte, sieht aber auch, wie dieser Winkel sich anfangs rascher, zuletzt ungemein langsam seiner früheren Gröfse nähert. Bei einem Faden von 8 Zoll Länge reichte eine Torsion von 40°, welche einige Minuten bestehen blieb, hin, eine Differenz von mehreren Graden im Stande des Waagebalkens herbeizuführen. Als 1080° Torsion während 10 Minuten gewirkt hatten, stellte sich nach Wiederherstellung des vorigen Zustandes der Waagebalken um 60° anders, wendete sich dann natürlich alsbald seiner früheren Stellung zu, doch verging, bevor er sie erreichte, eine beträchtliche Zeit; es betrug nämlich die Differenz von dem früheren Stande nach 2, 7, 16, 30 und 45 Minuten noch bezüglich 37, 18, 9, 5 und 4 Grad. Sobald wir also einer starken oder länger dauernden Torsion des Fadens zur Messung irgend einer abstofsenden oder anziehenden Kraft bedürfen, können wir uns des Coconfadens nicht bedienen, wenn es auf Genauigkeit der Resultate ankommt, weil wir nicht wissen, wie viel von der scheinbar angewandten Torsion auf Rechnung der elastischen Nachwirkung zu bringen, also zu subtrahiren ist. Durch Versuche in der bezeichneten Weise läfst sich diefs schwer ermitteln, weil zwischen dem Augenblicke, wo die Torsion aufgehoben, und demjenigen, wo nun zuerst beobachtet wird, immer einige Zeit verstreicht, gerade die, während welcher der Faden am eifrigsten seinem natürlichen Zustande wieder sich nähert.

Um also eine Anwendung auf unser Elektrometer zu machen, so taugt der Coconfaden nicht dazu, die Tabelle I des §. 8 zu bestimmen. Sollte indessen diese Tabelle für ein bestimmtes Instrument durch Anwendung eines Glasfadens gefunden seyn, so würde man jetzt, ohne sehr erhebliche Fehler befürchten zu müssen, zur Vermehrung der Empfindlichkeit den Glasfaden mit einem Coconfaden vertauschen können.

Es wird dann freilich die im folgenden §. bemerkte

Veränderlichkeit des Ladens einige Unbequemlichkeiten nach sich ziehen, indem die Richtung des frei am Faden hängenden Waagebalkens sich häufig verändert, so dafs sie auch ohne Luftströme nicht mit der des Zeigers übereinstimmt. Eine erhebliche Schwierigkeit liegt aber nicht darin. Einestheils könnte man durch das im §. 20 angegebene Verfahren den Stand des Zeigers reguliren, wenn die Differenz zu grofs geworden wäre; andererseits würde man das Verfahren der Correction wegen der Luftströmungen ganz eben so anzuwenden berechtigt seyn, wenn der Waagebalken ohne Luftstrom in seinem Stande mit dem des Zeigers nicht correspondirt, als wenn die Differenz ihrer Stände von Lufbewegung herrührt, nur dürfte dieselbe nicht zu grofs geworden seyn, weil sonst die kleinen Rechnungsungenauigkeiten, welche mit jener Correctionsmethode verbunden sind, über das Maafs der sonstigen Beobachtungsfehler hinausgehen würden.

Einen Coconfaden statt des Glasfadens anzuwenden, wird indessen nur dann von Nutzen seyn, wenn man ganz besondere Vorkehrungen gegen die Luftströme getroffen, z. B. den ganzen Apparat mit einer mehrere Zoll dicken Wasserschicht umgeben hat (§. 22). Bei der im §. 2 angegebenen Construction des Instrumentes sind die Luftströmungen immer noch von solcher Erheblichkeit, dafs man einen längeren Coconfaden nur unter den günstigsten Umständen gebrauchen könnte, und die Torsionskraft eines 2 Fufs langen Glasfadens von äufserster Feinheit besser mit ihnen harmonirt.

§. 16.

Beim Glase finden wir übrigens die elastische Nachwirkung ganz in derselben Weise wieder wie beim Seidenfaden, nur in viel geringerem Grade. Da meine Versuche über diesen Gegenstand blofs vorläufig gewesen sind und zu keinen ganz bestimmten Zahlengesetzen geführt haben, gebe ich nur einige Beispiele, um die Brauchbarkeit des Glasfadens zu den Elektrometern darzuthun. Sie beziehen sich auf einen Faden von nur 4 Zoll Länge und einer ziem-

lichen Stärke, woraus zu entnehmen ist, dafs die Resultate bei einem langen und feinen Faden viel geringer ausgefallen seyn würden.

a) Eine Torsion von 360 Grad brachte in einer Minute eine Drehung des Fadens hervor, welche 0°,5 betrug, und sich in etwa 3 Minuten verlor. Derselben Torsion, wenn sie 4, 16 und 480 Minuten belassen wurde, entsprachen Drehungen von 1°,8 — 3° und 6°. Diese verloren sich in beziehungsweise 13, 105 und 720 Minuten.

b) Wurde 2 Minuten lang eine Torsion von 720°, das andere Mal von 1440° angewendet, so bestand die Wirkung in 2°,3 und 4°,7, und verlor sich in 40 und 98 Minuten.

Die Wiederherstellung des früheren Zustandes erfolgt überhaupt am raschesten gleich nach Aufhebung der Torsion, sehr langsam, wenn die alte Lage fast erreicht ist.

§. 17.

Bei dem Coconfaden, welchen die Raupe aus zwei runden Fäden zusammenklebt und in vielen unregelmäfsigen Windungen um sich herumwickelt, sehen wir, wie die beiden Fäden bald mehr, bald weniger um einander gedreht sind, bald auch streckenweise parallel laufen, und wie die sie verbindende und einhüllende Substanz aus Leim, Eiweifs und harzigen Theilen bald dünner, bald dicker sie überzieht, ja kleine Knötchen und Unebenheiten bildet, so dafs das Ganze als ein aus zwei Theilen unregelmäfsig gedrehter und zusammengeleimter Faden zu betrachten ist. Hängt an einem solchen Faden ein Gewicht, so werden schwerlich seine beiden Theile in gleicher Weise gespannt werden; je nach den Umständen wird an der einen Stelle der eine mehr tragen, an der anderen der andere, während diese Ungleichheit durch die Festigkeit der Hülle ausgeglichen wird. Dadurch kann durch das anspannende Gewicht auf diese Hülle an den einzelnen Stellen, wo die Fäden sich umeinanderwinden, eine drehende Kraft ausgeübt wer-

den, welche je nach der Gröfse des Gewichts einen durch die Festigkeit der Hülle bedingten Grad der Torsion wirklich herbeiführt. Dieser Grad der Torsion mufs sich dann verändern, wenn die Festigkeit der Hülle sich ändert, und das wird der Fall seyn, wenn Feuchtigkeit Einflufs auf diese Festigkeit besitzen sollte.

Wirklich bemerkt man nicht nur an frisch in einen geeigneten Apparat gebrachten Fäden solche allmälig und langsam erfolgende Veränderungen eines anhängenden Körpers, z. B. des Waagebalkens in einem Dellmann'schen Apparat, sondern nach Monaten noch machen sie sich bemerklich. Allgemeine Gesetze aber giebt es nicht darüber, da die Bewegung an die individuelle Structur des bestimmten Fadens geknüpft erscheint. Befestigt man in einem langen, hermetisch zu verschliefsenden Glase einen Faden, welcher unten eine leichte, mit Marken versehene Kugel trägt, und taucht nun diefs Glas in ein gröfseres Gefäfs mit Wasser, welches durch eine untergestellte Weingeistflamme zu erwärmen ist, so kann man sich von der hygroskopischen Natur des Coconfadens leicht überzeugen. Einige Resultate solcher Versuche theile ich hier mit.

a) Ist das Glas, in welchem der Faden hängt, lufttrokken, so stellt sich meist bei Erwärmung des Wassers eine allmälige Drehung der am Faden hängenden Kugel ein, welche zuweilen mehrere ganze Umdrehungen derselben beträgt. Beim Sinken der Temperatur beobachtet man fast immer Rückdrehungen, wenn auch geringere.

b) Bringt man Schwefelsäure auf den Boden des Gefäfses, so erfolgen die Rückdrehungen beim Erkalten des Wassers nicht, vielmehr pflegt die Drehung in demselben Sinne, doch sehr langsam, fortzuschreiten. Nimmt man nun das Glas vorsichtig aus dem Wasser, und bringt statt der Schwefelsäure einige Tropfen Wasser hinein, so entsteht eine Rückdrehung, welche bei Zunahme der Temperatur rasch wächst. In diesem Falle sah ich einmal die Kugel in Zeit

Digitized by Google

von einer Viertelstunde an einem 4 Zoll langen Faden acht Umdrehungen machen.

c) Verschiedene Fäden von demselben Cocon verursachen zuweilen unter gleichen Umständen Drehungen in entgegengesetztem Sinne; auch zeigen sich dieselben Umstände, wenn solche Fäden angewendet werden, welche durch Zerspaltung eines Coconfadens in seine beiden Theile entstanden, von dem Ueberzuge aber nicht befreit sind [1]).

d) Kocht man den Coconfaden in Seifenwasser, so befreit man ihn von der einhüllenden Substanz, und theilt ihn dadurch von selbst in seine beiden Hälften. Bei einem der so präparirten Fäden konnte ich durchaus keine Veränderungen im Stande der anhängenden Kugel beobachten, es mochte Schwefelsäure oder Wasser in dem Gefäfse seyn; bei einem andern aber zeigten sie sich. Hier war Schwefelsäure im inneren Gefäfse, und das aufsen befindliche Wasser blofs der Lufttemperatur ausgesetzt. Noch nach einem Monate dauerte die Bewegung fort, welche täglich in demselben Sinne einige Grade ausmachte. Vielleicht war dieser Faden nicht vollständig von den einhüllenden Substanzen befreit. Uebrigens bemerke ich auch, dafs die so gereinigten Fäden auch die Eigenschaft der elastischen Nachwirkung meist in viel geringerem Grade besitzen als der rohe Coconfaden.

II. Nachtrag über die Luftströmungen in geschlossenen Gefäfsen.

§. 18.

Die hinreichend bekannten Luftströmungen in geschlossenen Gefäfsen treten mehrfach dem Gebrauche der Drehwaage hindernd entgegen, so dafs ich mich viel mit ihnen beschäftigen mufste. Dieser Umstand mag es entschuldigen, wenn ich über sie einige Erfahrungen mittheile, in der Hoff-

1) Man weicht sie vor dem Zerspalten einen Augenblick in destillirtem Wasser ein.

nung, dafs vielleicht einem oder dem andern Physiker mit ihnen gedient sey.

Die Ursache der Bewegung der Luft in einem geschlossenen Gefäfse ist natürlich nur die Verschiedenheit der Temperatur in den einzelnen Theilen desselben. Danach ist auch die Natur der Bewegung im Wesentlichen durch die Schwere bedingt, d. h. die Luft circulirt in lothrecht stehenden Ebenen. Die Ursachen der ungleichen Temperatur der eingeschlossenen Luft, und davon abhängig, die Natur der jedesmaligen Bewegung können aber verschiedener Art seyn.

a) Werden die Seitenwandungen eines cylinderartigen Gefäfses, denn solche wollen wir uns hier denken, mit flachem Boden und Deckel, in ganz symmetrischer Weise erwärmt, z. B. durch Veränderung der Lufttemperatur aufsen, oder erkalten sie symmetrisch, so erfolgen auch symmetrische Strömungen, d. h. solche, bei welchen der mehr horizontale Weg der Luft von den Seitenwandungen nach der Axe des Gefäfses und umgekehrt gerichtet ist. Bei solchen Bewegungen kann von einer drehenden Wirkung auf einen in der Axe aufgehängten einarmigen oder zweiarmigen Hebel keine Rede seyn, eben so wenig als wenn der ganze Boden oder seine Mitte allein erwärmt, oder als wenn der ganze Deckel oder seine Mitte allein kälter gemacht würde.

b) Haben aber die Seitenwandungen dauernd eine verschiedene Temperatur, — oder erfolgt die Aenderung der Wärme in den Wänden nicht vollkommen symmetrisch, — oder, wenn dieses auch, befindet sich im Innern aufserhalb der Axe des Gefäfses ein Körper von einiger Erheblichkeit, so erfolgen Strömungen, welche im Allgemeinen den Charakter haben, dafs sie auf einen in der Mitte hängenden, nicht mit ihrer Richtung übereinstimmenden einarmigen Hebel immer, auf einen gleicharmigen doppelten meistentheils drehend wirken. Ganz allgemein ausgedrückt, wird die lothrechte Ebene der stärksten Strö

mung durch den wärmsten und kältesten Punkt des Gefäfses gerichtet seyn, wie aber im Einzelnen die Bewegung überall sich gestaltet und wie viel von der eingeschlossenen Luft in sie hineingezogen wird, hängt von der Form des Gefäfses und der Lage der ungleich erwärmten Stellen ab.

Ein Fall, wo die Seitenwandungen beständig ungleiche Temperatur besitzen, ist der, wenn es von Glas und unter Verhältnissen aufgestellt ist, wo die Wärmestrahlung nicht durchaus genau nach allen Seiten dieselbe ist. Dieses ist nun aber weder im Freien noch im Zimmer jemals der Fall. Namentlich in letzterem werden regelmäfsig nach den Fenstern und nach dem Innern der Stube hin, meist also nach gerade entgegengesetzten Richtungen, ungleiche Strahlungsverhältnisse herrschen. In diesem Falle sind die Vorgänge sehr complicirter Art. Die Gröfse der Einstrahlung von Wärme auf der wärmeren und der Ausstrahlung auf der kälteren Seite werden abhängig seyn von dem Verhältnifs der Temperatur der umgebenden strahlenden Körper zur Gesammttemperatur der Glaswände, oder was meist dasselbe seyn wird, der das Glas umgebenden Luft. Mögen diese Verhältnisse aber auch seyn, welche sie wollen, immer wird die der wärmeren Gegend zugewendete Seite des Glases wärmer seyn als die andere, entweder weil sie weniger Wärme ausstrahlt, oder weil sie mehr eingestrahlte Wärme absorbirt, indem nach der thermanen Natur des Glases die von ihr durchgelassenen Strahlen ebenfalls die entgegengesetzte Glaswand gröfstentheils durchdringen. Dabei werden die seitlich liegenden Wände mehr indifferent bleiben, wegen der mit der Gröfse der Winkel wachsenden Reflexion der Wärme.

Stellt man ein solches Glas zwischen den geheizten Ofen und ein Fenster, von beiden in gehöriger Entfernung, so kann man durch vorsichtiges Einbringen kleiner Tabackswolken die Bewegung der Luft sehr gut beobachten [1]). Man sieht

1) Man führt durch die durchbohrte Glaswand vorsichtig ein dünnes Glasrohr, in welches man recht dichten Tabacksrauch geblasen hat, und schiebt

sieht da bei einem cylindrischen Gefäfse wie die Bewegung der Luft in aufrechtstehenden Rechtecken erfolgt, nach der Mitte zu mehr in runden Linien; wie alle diese Bahnen mehr oder weniger parallel neben einander liegen, so dafs die seitlichen Rechtecke immer schmaler werden; wie die Luft in den gröfsten Rechtecken am schnellsten sich bewegt, je nach den Wärmeverhältnissen in einem gewöhnlichen Wasserglase nach 10 bis 20 und mehr Secunden einen Kreislauf vollendend; wie endlich in der Mitte oder nahe bei ihr eine Stelle ist, welche an der Bewegung kaum wahrnehmbar Theil nimmt. Ueber und unter dieser Mitte haben wir also Bewegungen, welche die Windfahne in entgegengesetzte Richtungen stellen würden.

Luftbewegungen in dem hier allgemein bezeichneten Charakter werden auch in den beiden anderen Fällen eintreten. Hätte man durch irgend welche Vorsichtsmafsregeln die Ungleichheit der Einwirkung von strahlender Wärme vermieden, es wäre aber das Gefäfs in der Art construirt, dafs seine seitlichen Wandungen an Temperaturänderungen der äufseren Luft nicht symmetrisch Antheil nehmen, so würden ähnliche Strömungen entstehen. Ebenso, wenn im Innern aufserhalb der Axe ein Körper von einiger Erheblichkeit, namentlich aus einer Substanz von bedeutender specifischer Wärme bestehend, sich befände, oder wenn ein guter Wärmeleiter, z. B. ein Draht, durch eine schlechtleitende Wandung in das Innere des Gefäfses hineinragte. In beiden letzteren Fällen wird, auch bei symmetrischer Erwärmung oder Erkaltung der Gefäfswände zu einem Strome Veranlassung gegeben, welcher bei raschen Aenderungen der Temperatur zu einer besonderen Heftigkeit anwachsen kann.

§. 19.

Es entsteht nun die Frage, wie die Luftströmungen auf

in dem Rohre einen nicht ganz anschliefsenden Strickstock langsam vorwärts. Dadurch tritt eine kleine concentrirte Wolke in das Glas, deren Bewegung, auch wenn sie sich zu langen Fäden ausgezogen hat, man ziemlich lange beobachten kann.

einen doppelten Hebel von gleicher Beschaffenheit der Arme, welcher über oder unter der Mitte des Gefäfses in dessen Axe aufgehängt ist, drehend einwirken können. Wollten wir eine Windfahne, welche auf beiden Seiten der Axe, um welche sie sich dreht, ganz gleich wäre, einem regelmäfsigen Winde aussetzen, so würden wir vergeblich auf ihre Bewegungen warten. Dafs in unserem Falle dennoch eine richtende Kraft sich zeigt, ist der Beweis, dafs die horizontal drehende Wirkung der Luftbewegung von der Mitte aus nach der Seite, wo der Strom hingeht, eine andere ist, als von der Seite, wo er herkommt. Schon bei den Beobachtungen mit Tabacksdampf bemerkt man, dafs der Rauch in der Regel beim Aufsteigen näher an der Glaswand ist und schneller sich bewegt, als beim Herabsteigen, und dafs damit verbunden die Stelle im Glase, welche an der Bewegung den wenigsten Antheil nimmt, aus der Mitte gerückt und näher an der warmen Seite liegt. Umgekehrt findet sie sich zuweilen näher an der kalten Seite, und es wird die Bedingung für die eine oder die andere dieser Erscheinungen wohl darin zu suchen seyn, auf welcher Seite die gröfste Differenz zwischen der Temperatur der Glaswand und der der eingeschlossenen Luft sich befindet, ob also die Bewegung mehr von der Erwärmung oder mehr von der Erkaltung an einer bestimmten Stelle herrührt, ebenfalls auch davon, wie weit der Breite nach auf den entgegengesetzten Seiten die ungleichen Temperaturen sich erstrecken.

Will man aber genauer für die einzelnen Stellungen der Hebelarme die richtende Kraft der Luftströmung erforschen, so mufs man sie durch die Torsion eines Glasfadens, an welchem ein einarmiger Hebel [1]) hängt, kennen zu lernen suchen.

§. 20.

Haben wir einen solchen Hebel in seinem Schwerpunkte an einen Glasfaden befestigt, welcher von der Drehungsaxe

1) Einen feinen Silberdraht läfst man, um das Gegengewicht am kurzen Arme zu bilden, am einen Ende in der Lampe zu einer Kugel zusammenlaufen.

eines über einem getheilten Kreise spielenden Zeigers getragen wird, während die Stellung des Hebels an einem anderen Kreise abgelesen werden kann, so ist uns die Lage, bei welcher er ohne Torsion des Fadens hängt, noch unbekannt, weil wir die Bewegung der Luft im Innern des Gefäſses nicht sehen, also nie wissen können, ob seine Richtung mit der des Stromes übereinstimmt, oder ob er von demselben gedreht sey. Um die Lage, in welcher er ohne Luftstrom hängen würde, kennen zu lernen, müssen wir den Zeiger nach und nach auf gleiche Winkel von der Gröſse $\frac{180^{\circ}}{n}$ so lange fortrücken, bis er einen ganzen Umlauf gemacht hat, und zu gleicher Zeit die Stände des Hebels notiren. Haben sich während dieser Zeit die Wärmeverhältnisse nicht geändert, so werden die mit Punkten auf einer Kreislinie aufgetragenen Stellungen des Hebels gegen einen gewissen Durchmesser paarweise symmetrisch liegen. Dieser Durchmesser giebt die Richtung des Hauptstromes an. Die Symmetrie in den Ständen des Hebels zu beiden Seiten der Windrichtung ist fast immer sehr vollständig. Man ist dadurch zu dem Schlusse berechtigt, *daſs das arithmetische Mittel aller Differenzen zwischen den Wänden von Hebel und Zeiger der Winkel sey*, *um welchen der Stand des Hebels von dem des Zeigers abweicht*, *wenn kein Luftstrom im Inneren des Gefäſses stattfindet.* Indem man nun den Zeiger auf seinem Träger um diesen Winkel dreht und dann wieder befestigt, hat man die Gewiſsheit erlangt, daſs Hebel und Zeiger in ihren Richtungen genau übereinstimmen müssen, wenn keine Kraft drehend auf den ersteren wirkt.

Diese Methode, die Richtung des Hebels kennen zu lernen, welche ihm ohne Torsion des Fadens zukommt, ist durchaus brauchbar, wenn man die Winkel, um welche man den Zeiger dreht, nicht allzugroſs nimmt, und die Wärmeverhältnisse, wofür man schon sorgen kann, nicht zu sehr schwanken. Betragen die Winkel etwa 20° und macht man mehrere solcher Drehungsreihen, so weichen die Mittel der

Differenzen, welche aus jeder Reihe gewonnen sind, in der Regel nicht um 0°,1 von einander ab. Derselben Methode bedient man sich natürlich bei dem zweiarmigen Hebel, welcher im Elektrometer gebraucht wird, und zwar, sobald er nur vollkommen horizontal hängt, mit noch gröfserer Genauigkeit des Resultats.

§. 21.

Jetzt können wir die im Anfange des §. 20 aufgestellte Frage beantworten. Vergleicht man die Torsionen des Fadens, welche durch die Einwirkung des Luftstroms auf den einarmigen Hebel hervorgebracht sind, so sieht man, dafs diese Wirkungen meist bedeutender werden, wenn der Hebel mit der Richtung des Windes, wohin er weht, einen spitzen Winkel bildet, als wenn er denselben spitzen Winkel mit der Richtung macht, woher der Wind kommt; sehr selten zeigt es sich umgekehrt. Ist also der Hebel zweiarmig und steht er nicht rechtwinklig zur allgemeinen Strömungsrichtung, so wird auf den einen Arm ein stärkerer Druck ausgeübt, als auf den anderen, und somit tritt die Erscheinung ein, dafs ein zweiarmiger Hebel immer das Bestreben zeigt, sich in die Windrichtung zu stellen. Weicht er von ihr um 90° ab, so ist er gewissermafsen überschlägtig, so gut wie der einarmige, wenn er nach der Richtung zeigt, woher der Wind kommt, d. h. es wird bei sehr schwachem Faden und starkem Luftstrome schwer, die Torsion so zu reguliren, dafs diese Stände gerade eintreten.

§. 22.

Aus dem Vorigen werden sich die Mittel ergeben haben, ein Gefäfs so einzurichten, dafs man von den Luftströmungen möglichst wenig zu leiden habe.

a) Man bringe den Waagebalken möglichst in der Mitte der Höhe des Gefäfses an.

b) Man vermeide sorgfältig einen unsymmetrischen Bau desselben und hüte sich vor dem Anbringen von Körpern im Inneren aufserhalb der Axe, welche zu Strömungen Veranlassung geben können. Man vermeide also z. B. einen Draht von einiger Dicke durch die Seitenwand oder seitlich durch den Deckel einzuführen.

c) Man bediene sich nicht gläserner Gefäfse, wenn man nicht besondere Mafsregeln gegen die Wärmestrahlung vornehmen will. Solcher Vorkehrungen kenne ich nur eine einzige genügende. Es ist die, den ganzen Apparat mit einer mehrere Zoll dicken Wasserschicht zu umgeben, dazu aber noch, wenn man es mit directem oder auch nur stark reflectirtem Sonnenlichte zu thun hat, eine Metallkapsel über den ganzen Apparat zu stülpen, welche zwei Oeffnungen zum Beobachten hat. Fehlt dieser Metallhut, so wirkt das Sonnenlicht mit enormer Heftigkeit, da die Paar Zoll Wasser nicht vermögend sind, die Strahlen dieser hohen Wärmequelle zu absorbiren. Es ist interessant zu sehen, wie, trotz der Wasserhülle, der Waagebalken vom Sonnenlichte gerichtet wird, wie also, denn eine andere Wirkung ist nicht vorauszusetzen, die innere Seite des Glases, welches aufsen vom Wasser umspült wird, dennoch so stark sich erwärmt. — Ein so von Wasser umgebenes Elektrometer habe ich mit grofsem Nutzen gebraucht, und dabei von den Luftströmungen so wenig zu leiden gehabt, dafs sie gröfstentheils ganz unbeachtet bleiben konnten. — Will man das Einschliefsen in Wasser vermeiden, so schützt eine bewegliche Metallkapsel mit Oeffnungen oder Röhrchen zum Beobachten schon ziemlich.

d) Ganz brauchbar und zweckmäfsig rücksichtlich geringer Luftströmungen habe ich Gefäfse gefunden, bei denen der Körper aus dickem Metall bestand, ein Deckel von Spiegelglas aber in der Mitte das den Faden einschliefsende Glasrohr trug. Ist der Bau eines solchen Gefäfses und die Art, wie im Inneren die Gegenstände angebracht sind, möglichst symmetrisch, und schützt man noch dazu durch einen breiten Blechring das Ganze, so kann man die Luftströmungen in den nöthigen Schranken erhalten. Auch hier mufs man sich durch Schirme oder Rouleaux des directen oder stark reflectirten Sonnenlichts erwehren.

II. *Ueber Ströme von Flaschensäulen (Cascadenströme); von H. W. Dove.*

Eine grofse Anzahl elektrischer Wirkungen hängt nicht allein davon ab, wie viel positive und negative Elektricität überhaupt sich abgleicht, sondern auch davon, in welcher Zeit diese Abgleichung erfolgt. Dadurch ist unmittelbar ein doppeltes Verstärkungsprincip für diese Wirkungen gegeben, nämlich Vermehrung der Elektricitätsmenge bei gleichbleibender Entladungsdauer, oder Verminderung der Entladungsdauer bei gleichbleibender Elektricitätmenge. Wie fruchtbar dieses letztere Princip in Beziehung auf Inductionselektricität sey, habe ich in früheren Abhandlungen (Untersuchungen im Gebiete der Inductionselektricität. Berlin 1842, b. Reimer) nachgewiesen. Die folgenden Untersuchungen zeigen, dafs es auch in dem Gebiete der Reibungselektricität eine beachtenswerthe Anwendung findet.

Vier Batterien, jede von 1000 Quadratzoll innerer Belegung und bestehend aus fünf Flaschen, wurden auf vier Isolirschemel aufgestellt. Die gut mit Schelllack überfirnifsten Glasfüfse derselben waren 25 Zoll hoch bei 1 Zoll Durchmesser, an den mit Stanniol bekleideten kreisförmigen Platten derselben doppelt durchbohrte Drahtklemmen befestigt. Die Innenflächen dieser vier Batterien B_1 B_2 B_3 B_4 mögen mit i_1 i_2 i_3 i_4 bezeichnet werden, die Aufsenflächen mit a_1 a_2 a_3 a_4. Die Innenfläche i_1 der ersten Batterie B_1 war mit dem Conductor einer kräftigen Elektrisirmaschine verbunden, die Aufsenfläche der letzten B_4 mit der inneren Belegung einer Lane'schen Maafsflasche, deren überspringende Funken die Elektricitätsmenge bestimmten. Die Batterien selbst waren unter einander stufenweise (*par cascade*) zu einem ganzen System, einer Flaschensäule [1]) vereinigt, d. h. die Aufsenfläche jeder mit der inneren der

1) Wenn man die Combinationen galvanischer Elemente unter einander und elektrischer Flaschen unter einander consequent bezeichnen wollte

folgenden, also a_1 mit i_2, a_2 mit i_3, a_3 mit i_4, die Verbindungsdrähte von Kupfer, auch an den Innenflächen mit quer durchbohrten Drahtklemmen befestigt. Geschah nun vermittelst des Ausladers die Entladung zwischen der äufseren Belegung a_4 der vierten Batterie und der inneren i_1 der ersten, so entstanden gleichzeitig in den getrennten Drähten vier Entladungsströme, nämlich einer im Schliefsungsbogen $i_1 a_4$ durch einen Funken vermittelt, und drei ohne Funkenbildung in den Verbindungsdrähten $a_1 i_2$, $a_2 i_3$, $a_3 i_4$. Bei dem darauf folgenden Versuch wurde, nachdem aus a_4 dieselbe Funkenzahl an der Maafsflasche erhalten worden, die Verbindung der dritten und vierten Batterie zwischen a_3 und i_4 aufgehoben, und nun a_3 durch den Schliefsungsbogen mit i_1 verbunden, in welchem Fall drei Entladungsströme $i_1 a_3$, $a_1 i_2$, $a_2 i_3$ entstanden. In gleicher Weise erfolgte darauf die Entladung zwischen i_1 und a_2, zuletzt zwischen i_1 und a_2.

Nach Biot's Versuchen (*Traité*, *II*, *ch.* 10, *p.* 407) ist, wenn E die Elektricitätsmenge auf i_1 ist und mE die auf a_1, wo m den von der Entfernung beider Belegungen von einander und der Isolationsfähigkeit der Zwischenschicht abhängigen Bindungscoëfficienten bezeichnet, dann $m^2 E$ die auf a_2, $m^3 E$ die auf a_3, $m^4 E$ die auf a_4. Bei den angegebenen Versuchen wurde also nach einander die Elektricitätsmenge E abgeglichen mit den Elektricitätsmengen mE, $m^2 E$, $m^3 E$, $m^4 E$.

Bei allen elektrischen Verstärkungsapparaten befinden

so würde es passend seyn für die Verbindung gleichartiger Flächen den Namen *Batterie*, für die alternirende Verbindung den Namen *Säule* in beiden Gebieten zu behalten. 10 galvanische Elemente gleichartig verbunden, d. h. Zink mit Zink, Kupfer mit Kupfer würde eine Batterie von 10 Ketten oder Elementen genannt werden, dieselben Elemente alternirend verbunden, Zink mit Kupfer u. s. f. eine Säule von 10 Elementen seyn. Eine fünfgliedrige Säule einer Batterie zu 10 Elementen würde die Combination von 50 sogleich genau bezeichnen, wie sie erfolgt ist. In demselben Sinn wird eine viergliedrige Säule von Batterien zu fünf Flaschen heifsen, dafs vier Batterien, jede von fünf Flaschen, *par cascade* mit einander verbunden sind.

sich zwei Elektricitätsmengen, deren Verhältniſs 1 : m, eine mitgetheilte E und eine durch Vertheilung erregte mE auf zwei gleichen Flächen S. Alle bisherigen Untersuchungen über Schlagweite, Erwärmung, Magnetisirungserscheinungen, Induction und physiologische Wirkungen haben sich, abgesehen von der Veränderung des Schlieſsungsbogens, darauf beschränkt, bei gleichbleibender Oberfläche die Elektricitätsmenge zu verändern, oder dieselbe Elektricitätsmenge auf verschiedene Oberflächen zu bringen. Hier wird 1 : m verändert, während E und S dasselbe bleibt.

1) Erwärmung.

Mehrere gut unter einander übereinstimmende Versuchsreihen ergaben an einem in den Schlieſsungsbogen eingeschalteten elektrischen Luftthermometer, wenn t die bei der Entladung der ersten Batterie erregte Wärme bezeichnet, folgende einfache Beziehung:

Schlieſsungsbogen.	Verhältniſs der E auf beid. Flächen.	Erwärmung.
$i_1\ a_1$	1 : m	t
$i_1\ a_2$	1 : m^2	$2t$
$i_1\ a_3$	1 : m^3	$3t$
$i_1\ a_4$	1 : m^4	$4t$

Verbindet man nach der Ladung der stufenweise verbundenen Batterien sämmtliche innere Belegungen unter einander, ebenso sämmtliche äuſsere, verwandelt man also die Flaschensäule aus 4 Elementen in eine Batterie von vierfacher Oberfläche, so wird auf der inneren Belegung $i_1 + i_2 + i_3 + i_4$ die Elektricitätsmenge $E(1 + m + m^2 + m^3)$, auf der vereinigten äuſseren $a_1 + a_2 + a_3 + a_4$ hingegen $mE(1 + m + m^2 + m^3)$ sich finden, das Verhältniſs beider also dasselbe seyn, als auf der ersten Batterie, nämlich 1 : m. Da nun m ein Bruch ist, der sich wenig von der Einheit unterscheidet, indem der Ueberschuſs der freien Elektricität über die gebundene stets ein geringer Theil der Gesammtelektricität ist, so wird jetzt nahe die vierfache Elektricitätsmenge auf der vierfachen Oberfläche sich befinden. Da aber für diese Anordnung nach den Versu-

chen von Riefs sich die Erwärmung wie das Quadrat der Elektricitätsmenge dividirt durch die Oberfläche verhält, so wird sie $4t$ seyn, also dieselbe als bei der Entladung *par cascade* zwischen $i_1 a_4$. Daraus folgt:

Verbindet man die erste innere mit der letzten äufseren Belegung einer Reihe stufenweise mit einander verbundener Batterien, so wird bei dieser Entladung im Schliefsungsbogen dieselbe Wärme entwickelt, als wenn, nachdem alle inneren und alle äufseren Belegungen mit einander verbunden worden sind, die Entladung erfolgt.

Es ist gerade ein Jahrhundert verflossen, seitdem Franklin die Ladung *par cascade* als ein Mittel vorschlug, eine grofse Anzahl Flaschen mit einer geringen Anzahl Umdrehungen zu laden. Man habe zuerst die stufenweise verbundenen zu laden, dann sie gleichartig, d. h. alle Innenflächen unter einander, und ebenso die Aufsenflächen zu verbinden. Dieser Vorschlag findet sich unverändert bis in die neuesten Lehrbücher wiederholt, nur mit dem von Biot gegebenen Zusatz, man müsse, um empfindliche Entladungen und Verluste der Elektricität zu vermeiden, die Verbindungsdrähte nicht auf die Batterien legen, sondern werfen. Dieser Vorschlag zeigt, dafs man sich das, was eine Entladung einer Flaschensäule von der einer gewöhnlichen Batterie unterscheidet, weder experimental noch theoretisch klar gemacht hat.

Schaltet man das Thermometer in den Verbindungsdraht $a_1 i_2$ ein, so steigt die Wärme, wenn die Entladung nach einander durch die Schliefsungsbogen $i_1 a_2$, $i_1 a_3$, $i_1 a_4$ erfolgt. Sie ist in allen Verbindungsdrähten $a_1 i_2$, $a_2 i_3$, $a_3 i_4$ dieselbe, wenn alle vier Batterien durch Verbindung von i_1 mit a_4 entladen werden, und nahe gleich der im Schliefsungsbogen selbst erhaltenen. Bei gleichen Verbindungsdrähten erfolgen also im Schliefsungsbogen dieselben Wärmeerscheinungen als in den einzelnen Verbindungsdrähten, d. h. die in jedem Drahte erregte Wärme nimmt stets im Verhältnifs der Anzahl der mit einander verbundenen Batterien zu.

Da bei der Entladung einer auf einer gegebenen Ober-

fläche befindlichen Elektricitätsmenge durch Verlängerung des Schliefsungsbogens, Verdünnung desselben und Einschalten schlechter Leiter der physiologische und thermische Effect vermindert wird, und diese Verminderung durch eine in bestimmten Fällen nachweisbare Verlängerung der Entladungsdauer sich erklären läfst, so wird es gerechtfertigt erscheinen, einen gesteigerten Effect einer Verkürzung der Entladungsdauer zuzuschreiben. Bei dem Zwischendrahte $a_1 i_2$ ist stets dieselbe Elektricitätsmenge auf derselben Oberfläche, die Entladung mag durch den Schliefsungsbogen $i_1 a_4$ oder $i_1 a_2$ erfolgen, dennoch ist der thermische Effect im ersten Falle viel bedeutender als im letzten. Die Veränderung der Entladungsdauer kann also nur allein der Grund der Erscheinung seyn, und es fragt sich, wodurch sie selbst bedingt wird.

Es ist bekannt, dafs wenn man von der inneren Belegung einer isolirt aufgestellten Batterie den Ueberschufs freier positiver Elektricität durch ableitende Berührung entfernt, ein entsprechender Antheil negativer auf der äufseren Belegung frei wird, der, wenn er wieder entfernt wird, inwendig einen neuen positiven Ueberschufs hervortreten läfst, wodurch endlich auf diese Weise durch eine grofse Anzahl alternirender Funken die Batterie entladen wird. Wenn nun, wie Volta annimmt, bei der momentanen Entladung durch gleichzeitige Berührung beider Flächen dasselbe stattfindet, nur in unmittelbar an einander sich anschliefsenden Zeitintervallen, so sieht man ein, dafs die Summe der einzelnen Entladungen einen desto kürzeren Zeitraum ausfüllen wird, jemehr Elektricität in jeder einzelnen Entladung verschwindet. Diefs hängt ab von dem Ueberschufs $(1-m)E$ der freien Elektricität über die gebundene; je gröfser also der Unterschied der Elektricitätsmenge auf beiden Oberflächen ist, desto kürzer wird die Entladungsdauer werden. Die mit Zunahme der Differenz $1-m$ gesteigerte Wärme würde auf diese Weise in der dadurch veränderten Entladungsdauer ihre Erklärung finden.

Bei dieser Annahme sind die Zwischenströme ohne Ein-

flufs auf die Erscheinung, sie verändern nur in derselben Weise, als diefs im Schliefsungsbogen erfolgt, ihre Entladungsdauer, weil die auf der Fläche i_1 und a_2 stattfindende Veränderung nothwendig gleichzeitig auf die Elektricität der Flächen a_1 und a_2 reagirt, diese auf i_2 und a_3 u. s. f. Das ganze System verbundener Ströme befolgt also einen ähnlichen Verlauf der Erscheinungen als der Entladungsact des Schliefsungsbogens.

Es ist aber auch möglich, dafs in der Verbindung mehrerer Ströme zu einem sich gleichzeitig entladenden Systeme der Grund der Beschleunigung liegt. Indem nämlich jedes freiwerdende $+E$ ein gleichzeitig freiwerdendes $-E$ vorfindet, mit dem es sich neutralisiren kann, so kann dadurch die zum Abgleichen nothwendige Zeit in dem Verhältnifs der Anzahl der mit einander verbundenen Ströme vermindert werden.

Die erste Annahme setzt voraus, dafs dieselben Erscheinungen bei von einander getrennten Batterien sich zeigen würden, welche bei gleicher Oberfläche und gleicher Elektricitätsmenge auf der inneren Belegung sich durch ihre Glasdicke oder das Isolationsvermögen ihrer Zwischenschicht in der Weise von einander unterschieden, dafs auf ihren respectiven äufseren Oberflächen sich die Elektricitätsmengen mE, $m^2 E$, $m^3 E$, $m^4 E$ befänden. Eine solche directe Vergleichung konnte nicht angestellt werden, da die dazu erforderlichen Apparate nicht zu Gebote standen [1]).

Für die zweite Annahme kann angeführt werden, dafs ihr die Resultate der Versuche wenigstens in der Weise nicht widersprechen, dafs jede in einem der Zwischendrähte vorgenommene Veränderung bei gleichbleibendem Schliefsungsbogen alle Ströme, die zu einem System verbunden sind, gleichmäfsig afficirt.

Schaltet man nämlich einen Neusilberdraht in den Schliefsungsbogen ein, so wird die Erwärmung desselben mit zunehmender Länge des Neusilberdrahts immer mehr vermin-

1) Auffallend ist es, dafs man noch nie zu ermitteln gesucht hat, welche Function der Entfernung der Bedingungscoëfficient m ist

dert. Dasselbe erfolgt bei Einschaltung des Neusilberdrahts in einen Verbindungsdraht.

Ein nasser Faden von hinreichender Länge hebt in beiden Fällen alle Wirkung auf das elektrische Luftthermometer auf.

Der Entladungsfunke verliert dabei seine weifse Farbe und wird orange. Er tönt schwach und zündet Pulver. Bei starken Ladungen und einer grofsen Anzahl mit einander verbundener Batterien löst sich der Funke, wenn der Faden nicht sehr lang ist, in einzelne weifse Funken auf, und zündet Pulver nicht, sondern verstreut es.

Bei allen am Thermometer erhaltenen Resultaten, dasselbe mochte sich im Schliefsungsbogen selbst oder in einem Verbindungsdraht befinden, zeigte sich die entwickelte Wärme dem Quadrate der Elektricitätsmenge proportional, wie diefs für die Entladung gewöhnlicher Batterien bekannt ist. Um genaue Resultate zu erhalten, mufs man daher nicht mit einzelnen Flaschen, sondern mit gröfseren Batterien die Versuche anstellen, damit, wenn man nicht genau die Erregung bei dem letzten überschlagenden Funken schliefst, der dadurch entstehende Fehler keinen erheblichen Einflufs auf das Resultat habe. Auch müssen die Ständer so vollkommen wie möglich isoliren, weil bei einer ungleichen, nicht vollkommenen Isolation derselben die Entladungsflasche an der letzten äufseren Belegung nicht ein Maafs für die Ladungen der einzelnen Batterien abgiebt. Der Einflufs, welchen die Ungleichheit der Flaschen auf die Resultate ausübt, kann dadurch beseitigt werden, dafs man die einzelnen Batterien in Beziehung auf ihre Aufeinanderfolge unter einander vertauscht.

Die am Thermometer gewonnenen Resultate erhielten eine entschiedene Bestätigung durch eine ausführliche Versuchsreihe über Drahtschmelzen. Die geschmolzene Drahtlänge ist im Schliefsungsbogen $i_1 a_4$ am gröfsesten, und nimmt continuirlich mit Verminderung der Anzahl der verbundenen Batterien bis zum Schliefsungsbogen $i_1 a_1$ ab. Da nun dieselbe Steigerung in den Zwischendrähten stattfindet, wenn

die Zahl der combinirten Batterien allmälig vermehrt wird, so können bei vier Batterien vier Drahtlängen gleichzeitig geschmolzen werden, welche, jede einzeln, gröfser sind als die bei einer Batterie schmelzbare.

2) Magnetisiren.

Die Zunahme des Magnetisirungsvermögens wurde auf folgende Art erhalten. Die zu magnetisirende Nadel wurde zuerst in ihrer Spirale in den Schliefsungsbogen $i_1 a_1$ eingeschaltet. Darauf wurde sie, nachdem sie eine bestimmte Polarisation erhalten hatte, in umgekehrter Lage in die Spirale gelegt und diese in den Schliefsungsbogen $i_1 a_2$ aufgenommen. Sie zeigte sich nun umgekehrt magnetisirt. Eine neue Umkehrung erfolgte, wenn sie nun in ihrer ursprünglichen Lage im Bogen $i_1 a_3$ sich befand, eine vierte endlich, wenn sie von Neuem in umgekehrter Lage in die Spirale gebracht war, welche zuletzt in den Bogen $i_1 a_4$ aufgenommen war. Diefs zeigt unmittelbar, dafs die nächstfolgende Magnetisirung jedesmal die stärkere war. Dieselben Umkehrungen werden für die stets im Verbindungsdraht $a_1 i_2$ befindliche Nadel erhalten, wenn die Entladung nach einander durch die Schliefsungsbogen $i_1 a_1$, $i_1 a_2$, $i_1 a_3$, $i_1 a_4$ erfolgte.

Bekanntlich hat Savary gefunden, dafs, wenn man eine elektrische Batterie durch einen geradlinig ausgespannten Draht entladet, Stahlnadeln, welche senkrecht auf seine Richtung in verschiedenen Entfernungen von ihm sich befinden, nicht in gleichem Sinne magnetisirt werden, sondern mehrfache Wechsel ihrer Polarität zeigen, so dafs also normale Magnetisirungen mit zunehmender Entfernung durch Null in anomale übergehen, diese wiederum in jene und so fort. Eben so hat er nachgewiesen, dafs bei gleichbleibender Entfernung eine Veränderung der Stärke der Entladung ähnliche Umkehrungen hervorruft. Ich habe an einem anderen Orte [1]) gezeigt, dafs man ganz dieselben Ergebnisse mit dem Ladungsstrome erhält, d. h. mit dem Ver-

1) Berichte der Academie, 1846, S. 367.

bindungsdrahte der äufseren Belegungen zweier isolirten Batterien, von denen die eine geladen, die andere ungeladen ist, in dem Augenblick, wo die inneren Belegungen derselben in leitende Verbindung gebracht werden, und dafs auch hier, wie es Hankel für den Entladungsstrom gezeigt hat, die Wechsel leichter erhalten werden, wenn man den Strom durch Einschaltung gröfserer Drahtlängen verzögert. Unter der Voraussetzung, dafs die bisher erwähnten Erscheinungen der Entladungen von Flaschensäulen einer Verkürzung der Entladungsdauer ihre Entstehung verdanken, mufs es bei diesen schwieriger seyn, die Savary'schen Umkehrungen zu erhalten.

In der That konnte selbst bei Einschaltung von 50 Fufs dünnen Neusilberdrahts bei starken und schwachen Nadeln die Umkehrung nicht erhalten werden, wenn die Entladung im Schliefsungsbogen $i_1 a_4$ durch eine gespannte Saite erfolgte, welche die Kathete eines Dreiecks bildete, dessen Hypotenuse eine lange Scale war, auf deren parallelen Theilstrichen die Nadeln in gleichen Abständen von einander befestigt waren. Hingegen gelang es, in einer im Draht $i_1 a_4$ eingeschalteten Magnetisirungsspirale mehrfache Wechsel der Polarität zu erhalten, wenn die Intensität der Ladung durch Vermehrung der Funken der Maafsflasche allmälig gesteigert wurde. Daher ist es wahrscheinlich, dafs bei weiter fortgesetzten Versuchen auch Umkehrungen bei der ersten Art erhalten worden wären.

3) Schlagweite.

Auf den Isolirschemel der ersten Batterie wurde ein Funkenmikrometer gestellt, dessen eine Kugel mit der Innenfläche derselben i_1, die andere mit der Aufsenfläche a_1 metallisch verbunden war. Nach einer bestimmten Anzahl Funken der Entladungsflasche entlud sich die erste Batterie von selbst durch einen zwischen den Knöpfen des Funkenmikrometers überspringenden Funken. Bei einer geringeren Anzahl Funken der Maafsflasche erfolgte die Selbstentladung der ersten und zweiten Batterie, wenn die eben so

weit entfernten Knöpfe des auf dem zweiten Isolirschemel aufgestellten Mikrometers die Belegungen i_1 und a_2 bei der Entladung verbanden, bei einer noch geringeren Anzahl, wenn das Funkenmikrometer im Schliefsungsbogen $i_1\,a_3$, bei der geringsten in $i_1\,a_4$. Die Zunahme der Schlagweite erfolgt für gleiche Ladung im quadratischen Verhältnifs der angewendeten Batterie. Man erhält diefs unmittelbar auf folgende Weise.

Nachdem für die erste Batterie die Funkenzahl der Entladungsflasche bestimmt ist, welche für einen gegebenen Abstand x der Knöpfe des Funkenmikrometers die Selbstentladung der ersten Batterie vermittelt, giebt man dem Mikrometer nach einander die Abstände $4x$ im Bogen $i_1\,a_2$, $9x$ im Bogen $i_1\,a_3$, $16x$ im Bogen $i_1\,a_4$. Die Selbstentladung erfolgt dann bei derselben Funkenzahl der Maafsflasche. Es ist also:

Schliefsungsbogen.	Vertheilungscoëfficient.	Schlagweite.
$i_1\,a_1$	m	x
$i_1\,a_2$	m^2	$4x$
$i_1\,a_3$	m^3	$9x$
$i_1\,a_4$	m^4	$16x$

Das Funkenmikrometer wurde nun in den Verbindungsdraht $a_1\,i_2$ der ersten und zweiten Batterie eingeschaltet, dieselben aber während der Ladung durch einen zweiten Draht metallisch verbunden. Dieser wurde dann vermittelst eines isolirenden Handgriffs entfernt, so dafs die Verbindung der Batterie durch den Abstand der Kugeln des Mikrometers unterbrochen war. Vermittelst des Ausladers wurde nun i_1 successiv mit a_1, a_2, a_3, a_4 verbunden, und dieselbe Zunahme der Schlagweite am Verbindungsdraht erhalten wir im Schliefsungsbogen.

Unterbrach man gleichzeitig in zwei Verbindungsdrähten den Zusammenhang der Batterien, so ergab sich die Summe beider Schlagweiten noch kleiner als die einer einzigen Unterbrechung in einem Draht. Während die Wärmeerregung bei einer combinirten Batterie in jedem der vier Ver-

bindungsdrähte die vierfache ist, bezieht sich die sechzehnfache Schlagweite daher nur auf die Gesammtheit der die Schliefsung als ein Ganzes vermittelnden Drähte.

4) Physiologische Wirkung.

Sie konnte nur geprüft werden, wenn ihre Intensität durch Einschalten eines nassen Fadens geschwächt war, schien aber dann mit der Anzahl der combinirten Batterien zu wachsen.

5) Wirkungen unvollkommener Schliefsung.

Verbindet man die Innenfläche der ersten Batterie durch einen Metallstreifen mit der Erde, nachdem das ganze System durch eine bestimmte Anzahl Funken der Entladungsflasche geladen worden ist, so bildet die Erde einen schlechter leitenden Schliefsungsbogen mit der äufseren Belegung der Entladungsflasche. Man sieht dann zwischen den Knöpfen der Entladungsflasche in kurzen, aber stets zunehmenden Zeitintervallen die Funken zurückschlagen, welche vorher bei dem Laden als Maafsstab dienten. Die Untersuchung der Flasche zeigt, dafs sie dabei entgegengesetzt geladen worden ist. Verbindet man, nachdem die Ladung des ganzen Systems erfolgt, die äufsere Belegung der Maafsflasche aber durch eine ununterbrochene metallische Leitung mit der Innenfläche i_1 der ersten Batterie, so erscheint die frühere Funkenreihe als ein einziger starker Funke zwischen den Knöpfen der Flasche. Verbindet man endlich, nachdem die Maafsflasche durch den letzten Funken entladen ist, ihre äufsere Fläche mit der äufseren Fläche einer ungeladenen, nicht isolirten Batterie und dann deren innere Fläche mit der Innenfläche i_1 der ersten Batterie, so wird diese geladen. Diese Erscheinungen versinnlichen, was bei der Entladung der Flaschensäule in den Zwischendrähten erfolgt.

Eine Karte wird durch den Cascadenstrom ebenfalls an der negativen Seite durchbohrt, ein Stanniolblatt zwischen zwei Kar-

Kartenblättern an den beiden Stellen, wo die Blätter den Schliefsungsbogen unterbrechen.

Die Analogie der Entladungserscheinungen einer Flaschensäule mit denen einer galvanischen oder Ritter'schen Ladungssäule bieten sich von selbst dar. So wie wir bei dieser jedes Element als Erreger eines Stromes ansehen, deren Summe in der Wirkung der Säule hervortritt, so erregen hier jede zwei metallisch mit einander verbundenen Belegungen im Moment, dafs das Ganze zu einem Kreise geschlossen wird, einen Strom. Bei der galvanischen Säule nehmen wir an, dafs jedes Element aufser dem Strom, den es erzeugt, zugleich den Weg abgiebt für den Durchgang der Ströme aller übrigen Elemente. Um so interessanter ist es, dafs wir hier dieselbe Verstärkung erhalten, ohne dafs wir annehmen können, dafs verschiedene Ströme in demselben Drahte sich übereinander legen. Der Leitungswiderstand in dem Wege eines partiellen Stromes reagirt auf alle andere Ströme, gerade so als wenn diese selbst diesen Widerstand auch zu überwinden hätten. Dem ist aber nicht so, da die partiellen Ströme durch nicht leitende Schichten von einander getrennt sind.

Verändert man die Oberfläche sämmtlicher Batterien um gleichviel, so werden die Gröfsen t, x für die erste Batterie nach bekannten Gesetzen verändert. Diefs gilt natürlich auch für die Verstärkung dieser Gröfsen durch die Verbindung mehrerer gleichen Batterien zu einer Flaschensäule. Verwickeltere Erscheinungen treten aber ein, wenn ungleich grofse Batterien stufenweise mit einander verbunden werden.

6) Entladungserscheinungen durch Abgleichen entgegengesetzter Elektricitäten von ungleicher Dichtigkeit.

Bei allen bisherigen Untersuchungen über Entladungserscheinungen elektrischer Batterien waren stets die Oberflächen, auf welchen sich die entgegengesetzten Elektricitäten vor der Entladung befinden, gleich. Bei Cascadenströmen können aber diese Oberflächen ungleich, die Dichtigkeit der sich verbindenden Elektricitäten also verschie-

den seyn. Die bisherigen sich auf gleiche Dichtigkeit beziehenden Formeln reichen für diesen Fall nicht aus.

Die einfachste Verallgemeinerung der Entladung einer Batterie mit gleichen Oberflächen wäre die, dafs man zwei getrennte Batterien von verschiedenen Oberflächen, durch gleiche Funkenzahl der Maafsflasche getrennt, ladet, aber so, dafs die innere Belegung der einen positiv wird, die der andern negativ. Man verbindet dann ihre äufseren Belegungen durch eine die strommessende Vorrichtung enthaltende Leitung, dann ihre innern durch den Auslader. Bei stufenweiser Verbindung zweier Batterien erhält man, wie man sieht, dieselbe Anordnung durch eine einzige Ladung. Da der Einflufs des Verhältnisses 1 : *m* in allen vergleichenden Versuchen derselbe bleibt, so sind die so gewonnenen Resultate davon unabhängig, also allgemein gültig.

Die zwanzig Flaschen wurden in fünf gleiche Batterien getheilt, jede zu vier Flaschen, und vier zweigliedrige Flaschensäulen daraus gebildet, nämlich die mit der Maafsflasche verbundene von vier Flaschen nach einander mit einer Batterie von 4, 8, 12, 16 Flaschen, welche mit dem Conductor verbunden war. Es ergaben sich folgende Temperaturen:

Oberfläche von B_1.	Oberfläche von B_2.	Erwärmung	
		beobachtet.	berechnet.
s	s	87°,6	87°,5
s	$2s$	63 ,3	62 ,4
s	$3s$	51 ,3	50 ,6
s	$4s$	44 ,8	43 ,8

Die Werthe der letzten Columne sind dadurch erhalten, dafs die bei gleichen Flächen erhaltene Erwärmung multiplicirt ist mit $\frac{1}{\sqrt{1}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{4}}$.

Darauf wurde die unveränderliche Batterie mit dem Conductor, die veränderliche mit der Maafsflasche verbunden. Die Temperatur war:

Oberfläche von B_1.	Oberfläche von B_2.	Erwärmung	
		beobachtet.	berechnet.
s	s	94°,3	95°
$2s$	s	67 ,4	67 ,6
$3s$	s	56 ,4	54 ,8
$4s$	s	47 ,5	47 ,5

Die berechneten Werthe sind erhalten durch Multiplication von 95 mit $\frac{1}{\sqrt{1}}$, $\frac{1}{\sqrt{2}}$, $\frac{1}{\sqrt{3}}$, $\frac{1}{\sqrt{4}}$.

Bei der Schwierigkeit an Batterien, die ursprünglich nicht zur Messung von Erscheinungen bestimmt sind, welche Functionen der Gröfse der Oberfläche sind, genaue Resultate zu erhalten, können diese Zahlen als befriedigend an die berechneten Werthe sich anschliefsend betrachtet werden. Aus diesen und anderen Combinationen von zwei Batterien, deren beiderseitige Flaschenzahl gleiche Producte giebt, würde folgen:

Befinden sich auf jeder von zwei Flächen s und s_1 gleiche Mengen q positiver und negativer Elektricität, so wird die bei dem Abgleichen derselben erregte Wärme proportional seyn $\frac{q^2}{\sqrt{s s_1}}$, für den besonderen Fall der Gleichheit beider Flächen $\frac{q^2}{s}$, wo sie ein Maximum wird.

Zerfällt man das Product in die Factoren q und $\frac{q}{\sqrt{s s_1}}$, so kann der Satz auf folgende Weise ausgesprochen werden: die erregte Wärme ist proportional dem Product der Elektricitätsmenge in die Dichtigkeit derselben, wenn sowohl die positive als die negative Elektricität vertheilt gedacht wird auf einem Rechteck, dessen Seiten die linearen Dimensionen beider quadratischen Belegungen sind, wobei es gleichgültig ist, ob die positive Elektricität sich auf der gröfseren oder kleineren Oberfläche befand.

Um zu prüfen, ob diese verallgemeinerte Bestimmung der Dichtigkeit sich auch für die Schlagweite bewährt, wur-

den den Kugeln des Funkenmikrometers im Schliefsungsbogen, wenn die Batterie von 4 Flaschen mit einer von 4, 8, 12, 16 stufenweise verbunden wurde, die Abstände 10, 7,1, 5,8, 5 gegeben. Die Entladung erfolgte bei einer gleichen Anzahl Funken der Maafsflasche; die Schlagweite verhielt sich also wie $\frac{1}{\sqrt{1}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{4}}$. Da nun eine Flaschensäule von 2 Batterien von 4 und 9 Flaschen dieselbe Schlagweite gab, als eine von 6 und 6, so wird die Schlagweite $\frac{q}{\sqrt{ss_1}}$ proportional seyn für den besonderen Fall der Gleichheit $\frac{q}{s}$, wo sie ein Maximum.

Da nun überhaupt nur gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität sich abgleichen können, so ist der betrachtete Fall beliebig ungleicher Flächen bei gleichen Elektricitätsmengen der allgemeine. Wären die Elektricitätsmengen ungleich, so würde der Strom aus einem Entladungsstrom und Ladungsstrom zusammengesetzt seyn. Für Cascadenströme kann allerdings die Untersuchung noch verallgemeinert werden, wenn man statt einer zweigliedrigen Säule vielgliedrige betrachtet, deren Elemente sämmtlich ungleich sind.

Bei Untersuchungen über die inducirende Wirkung der Ströme an Flaschensäulen wurden die isolirenden Zwischenschichten durch Seitenentladungen durchbrochen, wenn die ohnehin starke Spannung durch Einbringen von eisernen Drahtbündeln in die Spiralen noch gesteigert wurde. Diese müssen daher einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben. Auch wäre es interessant, die Funkendauer in den Schliefsungsbögen $i_1 a_1$, $i_1 a_2$, $i_1 a_3$, $i_1 a_4$ mit einem Wheatstone'schen Apparat zu untersuchen.

Die Ergebnisse vorstehender Arbeit stelle ich schliefslich noch kurz zusammen:

1) Befindet sich auf der Fläche a^2 eine Menge q positiver und auf der Fläche b^2 eine gleiche Menge negativer

Elektricität, so ist bei der Abgleichung dieser Elektricitäten die erregte Wärme proportional $\frac{q^2}{ab}$, die Schlagweite proportional $\frac{q}{ab}$.

2) Die stufenweise Verbindung gleicher Flaschen zu einer Flaschensäule (*batterie par cascade*) steigert in allen Verbindungsdrähten die Wärme im Verhältniſs der stufenweise verbundenen Elemente (Flaschen oder Batterien) die Schlagweite im Ganzen im Verhältniſs des Quadrats derselben. Magnetisirung und physiologische Wirkungen nehmen ebenfalls mit der Anzahl der verbundenen Elemente zu.

3) Eine Vermehrung des Leitungswiderstandes in irgend einem Verbindungsdraht reagirt in gleicher Weise auf die Ströme aller Verbindungsdrähte.

4) Die von der Elektricitätsmenge und der Oberfläche abhängigen quantitativen Veränderungen einzelner Stromwirkungen gelten für die aus gleichen Elementen bestehende Flaschensäule wie für jedes einzelne Element.

5) Die gesteigerte Wirkung der Flaschensäule kann nur durch eine Verminderung der Entladungsdauer erklärt werden.

6) Ob diese Verminderung eine Folge der Combination gleichzeitig sich entladender Elemente, oder eine Function des Verhältnisses der mitgetheilten zur vertheilten Elektricität ($1 : m$) ist, bleibt noch zu ermitteln.

7) Neutralisiren sich gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität durch eine Entladung, so ist die Dauer derselben am kleinsten, wenn die Elektricitäten bei gegebener mittlerer Dichtigkeit vorher gleiche Dichtigkeit hatten.

Digitized by

III. *Die Ausdehnung einiger flüssigen Körper durch die Wärme; von M. L. Frankenheim.*

Die im letzten Heft mitgetheilten Untersuchungen über die Veränderungen, welche die Synaphie einiger flüssiger Körper mit der Temperatur erleidet, machten auch einige Beobachtungen über den Einfluſs der Temperatur auf das specifische Gewicht nothwendig.

Ich bediente mich dazu des in der Abhandlung über die Synaphie beschriebenen und abgebildeten Apparates, in den, statt der ungleicharmigen Heberröhren, einige mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllte Thermometer eingesetzt wurden. Die Röhren hatten einen Radius von 0,5 bis 0,7 Mm., eine Länge von etwa 200 Mm. und eine 700 bis 1400 K. Mm. fassende Kugel. Sie waren vor dem Anblasen der Kugel sorgfältig kalibrirt, so daſs der Querschnitt für jeden Theil der Röhre bekannt war, ein eingeritztes Zeichen diente als Nullpunkt. Dann wurde die Kugel angeblasen, die Röhre erst leer und dann mit der Flüssigkeit gefüllt abgewogen, und dadurch das Volumen der Röhre bis zum Nullpunkte bestimmt. Anfangs wendete ich bei dieser Bestimmung das Quecksilber an; weil aber die zum Austreiben desselben nothwendige Hitze das Volumen der Kugel ein wenig verändern konnte, so füllte ich sie in der Folge gleich mit der zu untersuchenden Flüssigkeit selbst, deren specifisches Gewicht vorher untersucht war.

Das Citronenöl z. B. hatte bei 18°,2 ein spec. Gewicht von 0,8532. Ein Gewicht von 670,5 Milligrm. füllte die Kugel und die Röhre bis 21,3 unter dem Nullpunkte aus; sein Volumen war also, vorausgesetzt daſs die Temperatur keine Veränderung erlitten hatte, 785,9 K. Mm. Die Röhre hatte ein Volumen von 23,8 K. Mm. Das Volumen der Kugel bis zum Nullpunkte betrug also 809,7. Die kleine Correction, welche die Veränderung der Temperatur nothwendig machte, konnte, da ein angenäherter Werth dazu genügte, leicht angebracht werden.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des spec. Gewichts bediente ich mich der gewöhnlichen Fläschchen mit eingeriebenem, unten abgerundetem Glaspfropf, die, mit einer Vorsicht angewendet, ganz tadelfreie Resultate geben.

Die nämliche Correction des Glases aus einer schlesischen Hütte ist zu 0,0023 für 100° C. und der Temperatur proportional genommen.

Die Höhe der Flüssigkeit in der Röhre wurde mit dem oben beschriebenen Kathetometer gemessen; da sie aber in einem nicht absolut festen Apparate befestigt war, so mufste stets auch das als Nullpunkt dienende Zeichen beobachtet werden. Die Differenz beider gab die Mittel an die Hand, das Volumen der Flüssigkeit in der Röhre kennen zu lernen.

In allem, was die Thermometer und das Einzelne der Beobachtungsweise betrifft, kann ich auf die frühere Abhandlung verweisen.

Bei diesen Beobachtungen wurde ich von Hrn. Hildebrand unterstützt, der einen Theil derselben, in Verbindung mit denen über Synaphie, zu denen sie gehörten, in der oben angeführten Dissertation Anfang 1844 bekannt gemacht hat. Auch die übrigen Beobachtungen stammen beinahe aus derselben Zeit.

Mein Verfahren unterschied sich von den früher angewendeten in der Anwendung eines durchsichtigen Bades, in welches die Röhren so weit eingetaucht waren, dafs die gesammte untersuchte Flüssigkeit eine gleichförmige Temperatur annehmen konnte. Auch die später als die meinigen angestellten, sonst sehr guten Versuche von Pierre haben noch immer den gröfsten Theil der Röhre aufserhalb des Bades gelassen. Bei guten Mefsapparaten reicht eine Länge von etwa 60 bis 100 Mm vollkommen zur genauen Bestimmung der Ausdehnungs-Coëfficienten hin.

Ich habe die Beobachtungen sämmtlich zu der Formel

$$V_t = A + Bt + Ct^2$$

berechnet. V_t ist das Volumen bei t^0 C.

A, *B*, *C* sind drei constante, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Gröfsen. Hin und wieder zeigte

der regelmäfsige Gang der Fehler, dafs auch noch ein Glied Dt^3 mit Nutzen angewendet werden konnte, aber in der Regel reichten drei Glieder vollkommen hin, und schon der Werth von C war etwas unsicher, indem er durch das Weglassen einiger Beobachtungen nicht unbeträchtlich verändert wurde.

Aus dieser Formel habe ich dann die Tabellen von 5° zu 5° berechnet, und bin, namentlich nach höheren Temperaturen hin, nie weit über die Gränzen der Beobachtungen selbst hinausgegangen. Nach unten hin war eine solche Ueberschreitung, weil das Volumen bei 0° stets als Einheit genommen wurde, nicht immer ganz zu vermeiden.

Aufser den Werthen von V_t habe ich noch zwei theoretisch interessante Arten von Quotienten Q_1 und Q_2 berechnet.

$$Q_1 = \frac{dV_t}{dt} = B + 2Ct$$

bezeichnet den Raum, um den sich die Flüssigkeit bei t^0 ausdehnt, den Raum bei 0° als Einheit genommen. Der zweite Coëfficient, den man den logarithmischen nennen könnte, giebt dagegen die Ausdehnung bei t^0, das Volumen bei dieser Temperatur selbst als Einheit genommen:

$$Q_2 = \frac{dVt}{V_t dt} = \frac{B + 2Ct}{V_t}.$$

Wenn man die Wirkung der Abkühlung mit derjenigen einer mechanisch comprimirenden Kraft vergleichen wollte, so wäre es dieser logarithmische Quotient, den man vornehmlich berücksichtigen müfste.

Die Stoffe sind dieselben, mit denen die früher mitgetheilten Beobachtungen über die Synaphie angestellt wurden. Ich kann daher wegen der Bereitungsart und Beschaffenheit der Körper auf die Abhandlung (Poggend. Annalen, S. 177 dieses Bandes) verweisen.

1) Terpenthinöl. Spec. Gewicht =0,8902 bei 0° C.

$$V_t = 1 + 0{,}0008474\, t + 0{,}000001248\, t^2.$$

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,004268	55	1,050382	105	0,102736
10	08599	60	55837	110	08315
15	12992	65	60354	115	13956
20	17447	70	65483	120	19659
25	21965	75	70575	125	25425
30	26545	80	75779	130	31253
35	31188	85	81046	135	37144
40	35893	90	88375	140	43097
45	40660	95	91766	145	49143
50	45490	100	97220	150	55190

t^0.	Q_1.	Q_2.
0	0,000847	0,000847
50	0972	0930
100	1097	0998
150	1222	1058

Die Beobachtungen zwischen 11° und 145°.

2) Citronenöl erster Art. Spec. Gew. =0,8380 bei 0° C.

$$V_t = 1 + 0{,}0008660\, t + 0{,}000001161\, t^2.$$

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,004359	55	1,051142	105	1,103730
10	08776	60	56140	110	09308
15	13251	65	61195	115	14944
20	17784	70	66309	120	20638
25	22375	75	71480	125	26390
30	27025	80	76710	130	32201
35	31732	85	81998	135	38068
40	36498	90	87344		
45	41321	95	92748		
50	46202	100	98210		

t^0.	Q_1.	Q_2.
0	0,000866	0,000866
50	0982	0891
100	1098	1000
150	1204	1024

Die Beobachtungen zwischen 35° und 133°, daher in

dem Verhältnifs der Volumina gegen das Volumen bei 0° die Abweichung etwas gröfser seyn kann als in anderen Fällen.

3) Citronenöl zweiter Art. Spec. Gewicht =0,8661 bei 0°.

$$V_t = 1 + 0{,}0007902\,t + 0{,}000002053\,t^2.$$

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,004002	55	1,049627	105	1,105627
10	08107	60	54810	110	11787
15	12315	65	60045	115	18049
20	16626	70	65383	120	24114
25	21039	75	70824		
30	25555	80	76368		
35	30174	85	82014		
40	34896	90	87763		
45	39720	95	93615		
50	44647	100	99570		

t^0	Q_1.	Q_2.
0	0,000790	0,000790
50	0996	0953
100	1201	1091

Die Beobachtungen zwischen 15° und 122°.

Zwei von einander unabhängige Reihen gaben noch übereinstimmende Werthe für die Constanten der Gleichung. Der für einen Kohlenwasserstoff hohe Werth des Coëfficienten von t^2, d. h. die beträchtliche Zunahme in den Ausdehnungsquotienten, ist wahrscheinlich eine Folge des aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs.

4) Petroleum. Spec. Gew. =0,8467 bei 0° C.

$$V_t = 1 + 0{,}0008994\,t + 0{,}000001396\,t^2.$$

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,004532	55	1,053690	105	1,109828
10	09034	60	58990	110	15826
15	13805	65	64359	115	21893
20	18546	70	69798	120	28030
25	23357	75	75307		
30	28238	80	80886		
35	33189	85	86535		
40	38216	90	92254		
45	43300	95	98042		
50	48460	100	103900		

t^0.	Q_1.	Q_2.
0	0,000899	0,000899
50	1039	0991
100	1179	1067

Die Beobachtungen zwischen 24° und 120°.

5) **Essigäther.** Spec. Gew. =0,9051 bei 0° C.

$$V_t = 1 + 0{,}001040\,t + 0{,}00000363\,t^2.$$

t^0 C.	Volum	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,005291	30	1,034467	55	1,067818
10	10763	35	40841	60	75468
15	16417	40	47408	65	82917
20	22252	45	54151	70	90587
25	28369	50	61075		

t^0.	Q_1.	Q_2.
0	0,001040	0,001040
50	1403	1308

Die Beobachtungen zwischen 13° und 68°.

6) **Essigsäure.** Spec. Gewicht =1,0522.

$$V_t = 1 + 0{,}0004924\,t + 0{,}00000513\,t^2.$$

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,002525	40	1,023716	75	1,051066
10	05175	45	27246	80	55475
15	07950	50	30903	85	60011
20	10852	55	34685	90	64671
25	13880	60	38591	95	69458
30	17033	65	42624	100	74370
35	20311	70	46782		

t^0.	Q_1.	Q_2.
0	0,000492	0,000492
50	744	722
100	995	926

Die Beobachtungen zwischen 13° und 101°.

7) Ameisensäure. Spec. Gewicht $=1{,}1051$ bei 0° C.

$$V_t = 1 + 0{,}0005126\,t + 0{,}000002721\,t^2.$$

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,002631	55	1,036424	105	1,083822
10	05398	60	40552	110	89310
15	08301	65	44815		
20	11340	70	49215		
25	14515	75	53750		
30	17827	80	58422		
35	21274	85	63230		
40	24857	90	68174		
45	28577	95	73254		
50	32432	100	78470		

t^0.	Q_1.	Q_2.
0	0,000513	0,000513
50	0784	0760
100	1087	1008

Die Beobachtungen zwischen 15° und 99°. Die Differenzen zwischen der Rechnung und den Beobachtungen sind so beträchtlich, daſs die quadratische Formel nur als Annäherung gelten kann.

8) Ameisensäure. Spec. Gewicht $=1{,}04405$ bei 0° C.

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,00210	40	1,01709	75	1,03699
10	0420	45	1934	80	4116
15	0631	50	2164	85	4567
20	0843	55	2401	90	5053
25	1057	60	2653	95	5579
30	1272	65	2940	100	6151
35	1489	70	3309		

t^0.	Q_1.	Q_2.
0	0,000210	0,000210
50	0567	0555
100	1150	1083

Die Beobachtungen zwischen 13° und 94°. Ihre Differenz von der Rechnung ist bei dieser verdünnteren Lösung natürlich noch gröſser als bei der concentrirteren Amei-

sensäure, sie würde ein Tausendstel des Ganzen überschreiten. Denn die bekanntlich sehr unregelmäfsige Ausdehnungsweise des Wassers theilt sich den mit Wasser verbundenen Körpern um so stärker mit, je gröfser ihr Wassergehalt ist. Die Tabelle enthält daher *nicht* aus der Formel berechnete, sondern aus der graphischen Aufzeichnung interpolirte Werthe.

9) **Chlorzinklösung.** Spec. Gewicht =1,3632 bei 0°.

$$V_t = 1 + 0{,}0005435\,t + 0{,}000001320\,t^2.$$

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,002750	40	1,023852	75	1,048187
10	05567	45	27130	80	51928
15	08449	50	30475	85	55734
20	11398	55	33885	90	59606
25	14412	60	37362	95	63545
30	17493	65	40904	100	67550
35	20639	70	44513	105	71520

t^0.	Q_1.	Q_2.
0	0,000543	0,000543
50	675	655
100	807	757

Die Beobachtungen zwischen 15° und 103° nur in geringer Anzahl, da auch die Synaphie nur gelegentlich bestimmt ward.

10) **Kalilösung.** Spec. Gewicht =1,2738 bei 0°.

$$V_t = 1 + 0{,}0004150\,t + 0{,}000000577\,t^2.$$

t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.	t^0 C.	Volum.
5	1,002083	40	1,017522	75	1,034369
10	04208	45	19843	80	36891
15	06355	50	22192	85	39442
20	08531	55	24570	90	42022
25	10736	60	26976	95	44631
30	12969	65	29401	100	47268
35	15232	70	31876		

t^0.	Q_1.	Q_2
0	1,000415	1,000415
50	0473	0463
100	0530	0501

Die Beobachtungen zwischen 13° und 101°. Der Gang ist also fast linear.

Die Coëfficienten sowohl von t als von t^2 sind also bei allen diesen Körpern positiv. Bei dem Wasser wird der erste bekanntlich in niedrigen Temperaturen negativ; aber der Coëfficient von t^2 behält auch dann, so wie überhaupt bei allen bis jetzt untersuchten Körpern seinen positiven Werth. Stellt man die Grade der Temperatur so, dafs das Volumen der Luft, von der Abweichung vom Boyle'schen Gesetze abgesehen, sich durch

$$V_t = 1 + A\,V_t$$

ausdrücken läfst, so wird daher bei allen Körpern, die man kennt, das Wasser nicht ausgenommen, der Quotient [Q_1] mit der Temperatur steigen.

Frier- und Siedpunkte üben auf den Gang der Ausdehnung gar keinen Einflufs aus. Es ist eine völlig unbegründete Meinung, dafs die Veränderung, welche das Volum eines Körpers im Moment des Erstarrens erfährt, sich auch noch auf höhere Temperaturen ausdehne. Die Ausdehnung des Wassers unter 4° C. geht ganz ungestört weit unter den Frierpunkt hinab, und die Intensität derselben steht der starken Ausdehnung, die das Frieren selbst hervorbringt, weit nach. Das sich durch Frieren stark zusammenziehende Quecksilber zieht sich von 150° an fast ganz gleichförmig zusammen, ohne in der Nähe seines Frierpunktes die geringste Spur einer Beschleunigung zu zeigen. Dafs auch die Synaphie von dem Frierpunkt unberührt bleibt, habe ich früher nachgewiesen.

Der Siedpunkt ist eigentlich eine für die Flüssigkeit selbst zufällige Temperatur. Eine jede kann unter gewissen Umständen zum Siedpunkte werden. Eine Theorie, die den

Digitized by Google

Siedpunkt in Verbindung mit den Eigenschaften der Flüssigkeit selbst betrachtet, ist daher, wenn man es streng nehmen will, unzulässig. Man müfste an seiner Stelle die Elasticität des Dampfes nehmen. Aber diese Elasticität ist eine ziemlich verwickelte, und daher bis jetzt nach ihren Gesetzen noch wenig bekannte Erscheinung. Ich halte es für wahrscheinlich, dafs eine das Gesetz der Elasticität ausdrückende Formel, die in ihren Hauptzügen offenbar eine exponentielle Function der Temperatur ist, einen Factor enthalte, welcher dem specifischen Gewichte direct proportional ist. Aber sie hängt aufserdem von einer bis jetzt nicht mefsbaren Gröfse ab, bei dem Wasserdampfe von der Hygroskopie der Gefäfswände, bei anderen Dämpfen von einer analogen Ursache, für welche die Physik noch keinen passenden Ausdruck hat, nämlich der Fähigkeit fremder, fester oder flüssiger Körper, die Dämpfe noch vor ihrem Sättigungspunkte an ihrer Oberfläche oder in ihren Poren zu condensiren. Diese zweite Ursache ist es namentlich, welche die Entdeckung der wahren Gesetze der Dampfelasticität verhindert hat. Vielleicht würde die genaue Kenntnifs der Elasticität des Quecksilberdampfes, die man, ungeachtet der Beobachtungen von Avogadro, als unbekannt ansehen mufs, zur Kenntnifs des wahren, nicht mit Interpolationsformeln zu verwechselnden Naturgesetzes führen.

Die Vergleichung der Intensität der Ausdehnung und des Grades ihrer Gleichförmigkeit mit den übrigen Eigenschaften der Körper würde noch zu manchen interessanten Ergebnissen führen. Ich würde aber dann auf die sämmtlichen Beobachtungen dieser Art, namentlich auf die zahlreichen und genauen, welche Pierre seit Kurzem angestellt hat, zurückgehen müssen, und dieses würde hier, wo ich die Ausdehnung durch Wärme blofs als Hülfsmoment bei der Berechnung der Synaphie betrachten wollte, zu weit führen.

Digitized by Google

IV. *Ueber eine Vereinfachung des Heliostats;*
von C. A. Grüel in Berlin.

Die Ausführung eines Heliostats von der bisher bekannten ziemlich complicirten Einrichtung ist, wenn daran nothwendig die Anforderung der genauen, sorgfältigsten Arbeit als Bedingung für die Brauchbarkeit dieses Werkzeugs gemacht werden mufs, eben so schwierig als kostspielig. — Andererseits führen so manche höchst interessante Versuche, nicht minder die neuen zur Bereicherung der Lehre und Kenntnifs vom Licht und der Wärme beitragenden Untersuchungen, bei welchen man eines, wenigstens für die Dauer des Versuchs nahezu feststehenden Lichtstrahls bedarf, gegenwärtig häufiger das Bedürfnifs herbei, das erwähnte Instrument in Anwendung zu bringen, dessen Vereinfachung daher nicht unerwünscht seyn kann.

Das von August (in s. Bearb. d. Fischer'schen Lehrb. d. mech. Naturlehre, Th. II) erläuterte Princip eines einfacheren Heliostats gab mir Veranlassung, bereits anfangs d. J. die Herstellung eines solchen nach der dort ausgesprochenen Idee zu versuchen, um so mehr, als es mir möglich schien, die dadurch gewonnene Vereinfachung, namentlich in Bezug auf die mechanische Einrichtung, mit einigen, wie ich glaubte, nicht unerheblichen Vortheilen, noch vollständiger erreichen zu können.

Die Aufgabe, welche bei dem neuen Instrument zu lösen ist, besteht darin: eine Axe, welche den metallenen Planspiegel trägt, dessen Ebene parallel dieser Axe seyn mufs, zuerst genau in die Richtung der Weltaxe einstellen zu können, so, dafs der Winkel, den sie mit dem Horizont bildet, allemal gleich sey der Polhöhe des Beobachtungsortes; ferner dieser Axe durch ein Uhrwerk solche gleichmäfsige und drehende Bewegung zu ertheilen, bei welcher sie innerhalb 24 Stunden gerade *eine halbe* Umdrehung im Sinne der täglichen scheinbaren Bewegung der Sonne vol-

vollendet. Wenn, nach geschehener Orientirung des Heliostats, das Uhrwerk den Spiegel bewegt, und dieser gleich Anfangs so gestellt wurde, dafs der von ihm zurückgeworfene Sonnenstrahl eine für den beabsichtigten Versuch bequeme Richtung erhielt, so bleibt fortan diese Richtung, der weiter rückenden Sonne ungeachtet, unverändert dieselbe; ein Erfolg, welcher nothwendig eintreten mufs und leicht erklärlich wird, wenn man sich des Verhältnisses erinnert, in welchem ein reflectirter Strahl fortschreitet, wenn in einem Fall der Spiegel ruht, der ihn treffende Strahl aber seine Richtung ändert; in einem anderen Fall aber der Spiegel sich dreht und der ihn treffende Lichtstrahl unverändert bleibt. — Angenommen, hier und dort geschehen die beiden Bewegungen mit gleicher Winkelgeschwindigkeit, so rückt in dem zuletzt bemerkten Fall der reflectirte Strahl doppelt so rasch weiter, als im ersteren.

Vermöge der täglichen Bewegung der Sonne würde der reflectirte Strahl, wenn der Spiegel ruhte, innerhalb einer Stunde 15° nach einer dem Sonnenlauf entgegengesetzten Richtung zurücklegen. Durch die drehende Bewegung des Spiegels aber, welche in einer Stunde 7° ½ beträgt, wird er in dieser Zeit um 15° nach einer mit dem Sonnenlauf übereinstimmenden Richtung bewegt. Da nun einerseits die Sonne, andrerseits der Gang des Instruments beide Bewegungen, mithin deren entgegengesetzten Erfolge gleichzeitig hervorbringt, so mufs hieraus für den reflectirten Sonnenstrahl der absolute Stillstand resultiren.

Es ist unnöthig, auf die Aenderung der Declination der Sonne Rücksicht zu nehmen, weil die daraus entspringende Ungenauigkeit in der kurzen Zeit des Versuchs zu unbedeutend ist. Die einzige Beschränkung, welche bei Anwendung dieses Apparats fühlbar werden könnte, liegt darin, dafs er den Lichtstrahl nicht, wie die älteren viel zusammengesetzteren Heliostaten, nach jeder beliebigen Richtung zu lenken gestattet; indem die dem Experimentator zur Verfügung stehenden Strahlen ausschliefslich in der Oberfläche eines Kegels liegen, dessen Spitze der Spiegel bildet und

Digitized by Google

dessen Basis durch die eben statthabende Declination der Sonne bestimmt ist. Dieser Umstand ist jedoch meistens nicht störend, da von den vielen in jeder Kegelhülle liegenden Strahlen durch Stellung des Spiegels derjenige ausgewählt werden kann, welcher sich den Localitäts-Verhältnissen und dem Versuch am besten anpafst. Uebrigens würde durch Hinzufügung eines zweiten Spiegels nöthigenfalls auch jede gewünschte Richtung zu erzielen seyn.

Anlangend nun die von mir getroffene Abänderung und Vereinfachung, so habe ich von den wenigen wesentlichen Stücken, aus welchen der neue Apparat besteht, auch noch das Uhrwerk hinweggenommen, indem sowohl aus mechanischen als ökonomischen Gründen ein Vortheil daraus entsteht, wenn dieses nicht unmittelbar mit dem Instrument verbunden und sogar ganz entbehrlich wird, insofern der Zweck dieses Uhrwerks mit Hülfe jeder gewöhnlichen Taschen-Cylinderuhr, die doch überall zu Gebot steht, erreicht werden könnte.

Eine Spindeluhr ist für den erwähnten Zweck nicht anwendbar, da in der Regel die Axe des Minutenzeigers beim Zifferblatt hervortritt und für die einmal von mir getroffene Einrichtung eine Drehung nach einer falschen Richtung eintreten würde. Mein Heliostat besteht nämlich aus dem an einer drehbaren Axe befestigten Metallspiegel und einer Verbindung von drei Rädern, welche mit Hülfe konischer Getriebe zuletzt auf diese Drehungsaxe wirken und sie in der früher erwähnten Geschwindigkeit, man könnte sagen: Langsamkeit, bewegen. Das Ganze ruht auf einem länglichen mit Stellschrauben versehenen Brett; die Räderverbindung, innerhalb einer leichten messingnen Zarge ungefähr $1\frac{5}{8}''$ über dem Brett angebracht, ist in hohem Grade einfach, und wird getrieben durch die Axe des Minutenzeigers der geöffneten und auf einem verstellbaren Support liegenden Cylinderuhr. Das erste Rad hat an dem unteren Ende seiner Axe ein an zwei Gelenken befestigtes Canon, welches sich durch Höherstellen des Supports mit der Uhr leicht in Verbindung bringen läfst und zugleich die etwa

Digitized by Google

nicht vollkommen centrische Lage der Uhr unter dem Rade unschädlich macht. Die kleinste und schwächste Uhr wird im Stande seyn, ohne die mindeste Störung ihres Ganges diesen Dienst zu verrichten, was erprobt und auch begreiflich ist, wenn man bedenkt, dafs ihre Bewegung mit 48maliger Verlangsamung auf den Spiegel übertragen wird, und zwar mit einem bedeutenden, aus den einfachsten Sätzen der Mechanik erklärlichen Kraftgewinn. — Diejenigen Uhrwerke, welche nicht permanent im Gange gehalten, vielleicht auch nicht so vollkommen verschlossen werden können, dafs nicht Staub oder die Verdickung des Oels an den Zapfen nach längerer Zeit einen hemmenden Einflufs üben sollten, pflegen zuweilen nach gehabten Ferien den gewünschten Dienst zu versagen; die Anwendung der Taschenuhr beseitigt auch diesen Uebelstand, und in welchem geringeren Grade ein etwa fehlerhafter Gang derselben, von angenommenen 5 Minuten täglich, die Richtung des reflectirten Strahls alterirt, ergiebt sich aus der Berechnung, dafs die Differenz nach Verlauf einer Stunde nur 0,052° beträgt. Wichtiger für die constante Richtung des Strahls ist die mit aller Sorgfalt vorzunehmende Aufstellung und Orientirung des Instruments, welche, wenn sie einmal geschehen ist, in ferneren Fällen durch nicht schwierig zu findende Hülfsmittel leicht wieder bewerkstelligt werden kann.

VI. *Vom dynamischen Gleichgewicht der Elektricität in einem Körper und im unbegränzten Raum; von Dr. W. Smaasen in Utrecht.*

In einer ersten Abtheilung, die in diese Annalen (Bd. 69 S.161) eingerückt ist, haben wir die Fundamentalgleichungen gegeben, die zum dynamischen Gleichgewichte der Elektricität in einer Ebene und einem Körper nothwendig sind. Dieser Gleichungen sind drei: 1) diejenige, welche ausdrückt, dafs irgend ein unendlich kleiner Raum von gleichen

Digitized by Google

Elektricitätsmengen in entgegengesetzten Richtungen durchlaufen wird; 2) diejenige, welche ausdrückt, dafs die Bedingung der Gränzen erfüllt ist, d. h. dafs die krummen Linien oder Flächen gleicher Spannung die Gränzcurve der Ebene oder die Oberfläche des Körpers rechtwinklich schneiden; 3) diejenige, durch welche die Spannung der Elektroden definirt ist. Wir haben von der Aufgabe des dynamischen Gleichgewichts der Elektricität in einer unbegränzten Ebene die Auflösung gegeben; die gegenwärtige Abhandlung enthält die Anwendungen der Formeln auf das dynamische Gleichgewicht der Elektricität in einem Körper und besonders im unbegränzten Raum.

I. Von der Vertheilung der Elektricität in einem Körper und im unbegränzten Raum.

§. 1. Wir beginnen mit der Untersuchung des dynamischen Gleichgewichts der Elektricität im unbegränzten Raume, wenn sie nur aus einer einzigen Quelle entspringt. Sey M (Fig. 6 Taf. I) der Mittelpunkt der Kugel, durch deren Oberfläche die Elektricität sich in den Raum verbreitet. Wir wählen diesen Punkt zum Centrum der Coordinatebenen. Setzen wir den Radius dieser Kugel $=\varrho$ und die Spannung der Elektricität auf ihrer Oberfläche $=\mu$. Offenbar wird sich die Elektricität auf eine symmetrische Weise um den Punkt M verbreiten, so dafs die Spannung an allen Punkten auf der Oberfläche einer Kugel, deren Centrum in M ist, gleich seyn wird. Um für diesen Fall die Gleichung des dynamischen Gleichgewichts aufzustellen, beschreiben wir um M als Centrum zwei Kugeln, deren Radien r und $r+dr$ sind. Seyen $abcd$ und $a'b'c'd'$ zwei sphärische Vierseite, eingeschlossen von demselben sphärischen Winkel ω, so wird man, wenn man die Elektricitätsfluth durch die Einheit der Oberfläche $=\Gamma$, die Spannung der Elektricität in einem Punkt $x, y, z=\varphi$, und die Leitungsfähigkeit des Raumes $=k$ setzt, [1]) haben

$$\Gamma=-k\left\{\frac{d\varphi}{dx}\frac{x}{r}+\frac{d\varphi}{dy}\frac{y}{r}+\frac{d\varphi}{dz}\frac{z}{r}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

1) Ann. Bd. 69 S. 162.

Digitized by Google

Die das Vierseit $a\,b\,c\,d$ durchlaufende Elektricitätsmenge wird seyn $= \Gamma r^2 w$ und die $a'\,b'\,c'\,d'$ durchlaufende $=(\Gamma + d\Gamma)(r + dr)^2 w$, und da es für das dynamische Gleichgewicht nothwendig ist, dafs diese beiden Gröfsen gleich seyen, so wird man haben:

$$r^2 d\Gamma + 2 r \Gamma dr = 0 \text{ also } \Gamma = -\frac{\alpha k}{r^2},$$

wenn man durch α die Integrationsconstante bezeichnet. Substituirt man diesen Werth in der Gleichung (1), so findet man:

$$x\frac{d\varphi}{dx} + y\frac{d\varphi}{dy} + z\frac{d\varphi}{dz} = \frac{\alpha}{r},$$

aber $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ und

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{d\varphi}{dr}\cdot\frac{dr}{dx} = \frac{x}{r}\frac{d\varphi}{dr}, \quad \frac{d\varphi}{dy} = \frac{y}{r}\frac{d\varphi}{dr}, \quad \frac{d\varphi}{dz} = \frac{z}{r}\frac{d\varphi}{dr},$$

mithin hat man nach Substitution dieser Werthe:

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{\alpha}{r^2} \text{ und } \varphi = -\frac{\alpha}{r} + \alpha',$$

wo α' eine neue Constante ist.

Man hätte diese nämliche Formel direct aus der vorhin gegebenen Formel (1) ableiten können [1]), d. h.

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

was der Ausdruck des dynamischen Gleichgewichts der Elektricität ist. Da nun

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{x}{r}\frac{d\varphi}{dr},$$

so hat man:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{x^2}{r^2}\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr} - \frac{x^2}{r^3}\frac{d\varphi}{dr}$$

$$\frac{d^2\varphi}{dy^2} = \frac{y^2}{r^2}\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr} - \frac{y^2}{r^3}\frac{d\varphi}{dr}$$

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{z^2}{r^2}\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\varphi}{dr} - \frac{z^2}{r^3}\frac{d\varphi}{dr},$$

nimmt man diefs- und jenseits die Summe und setzt man, vermöge der Gleichung (2), das erste Glied gleich Null, so findet man

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} = 0,$$

woraus man leicht den Ausdruck von φ herleitet.

1) Ann. Bd. 69 S. 162.

Digitized by Google

§. 2. Nun wollen wir annehmen, ein Volta'scher Strom verbreite sich in den Raum durch die Oberfläche zweier Kugeln, deren Abstand $=2a$ sey. Nehmen wir zur Axe der x die Gerade, welche die Mittelpunkte der beiden Elektroden verbindet; zu Axen der y und z wählen wir die Linien, die den Abstand der beiden Elektroden in zwei gleiche Theile theilen. Sey φ' die Spannung des Punktes x, y, z vermöge der blofsen Wirkung der Elektricität, die er durch die erste Elektrode empfängt, und eben so φ'' die Spannung desselben Punkts vermöge der blofsen Wirkung der zweiten Elektrode, und Φ die Spannung dieses Punkts durch Wirkung des Volta'schen Stroms oder durch gleichzeitige Wirkung beider Elektroden; dann hat man

$$\varphi' = -\frac{\alpha}{\sqrt{(x-a)^2+y^2+z^2}}+\alpha'$$

$$\varphi'' = -\frac{\alpha_,}{\sqrt{(x+a)^2+y^2+z^2}}+\alpha_,'.$$

Vermöge eines in der früheren Abhandlung angegebenen Theorems [1]) wird nun die Spannung Φ eine lineare Function der Spannungen φ' und φ'' seyn, also:

$$\Phi = \frac{\beta}{\sqrt{(x-a)^2+y^2+z^2}}+\frac{\beta'}{\sqrt{(x+a)^2+y^2+z^2}}+\beta''.$$

Da aber Φ verschwinden mufs, wenn x oder y oder z $=\infty$, so mufs die Constante β'' gleich Null seyn. Die Constanten β und β' werden bestimmt durch die Bedingungen:

$$\Phi = \mu \text{ wenn } (x-a)^2+y^2+z^2 = \varrho^2$$

$$\Phi = -\mu \text{ wenn } (x+a)^2+y^2+z^2 = \varrho^2.$$

Da wir aber hier, wie in der Folge, voraussetzen, dafs der Radius ϱ der Elektroden sehr klein sey gegen den Abstand $2a$, so wird man die Gröfsen von der Ordnung ϱ^2 vernachlässigen können, also:

$$\frac{\beta}{r}+\frac{\beta'}{2a}=\mu \quad , \quad \frac{\beta}{2a}+\frac{\beta'}{\varrho}=-\mu,$$

woraus sich ergiebt: $\beta = -\beta' = \varrho\mu$. Also hat man für die Spannung des Punktes x, y, z durch den Einflufs des Volta'schen Stroms:

1) Ann. Bd. 69 S. 166.

Digitized by Google

$$\Phi = \varrho\mu \left\{ \frac{1}{\sqrt{(x-a)^2+y^2+z^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x+a)^2+y^2+z^2}} \right\} \ldots . (3)$$

§. 3. Die Gleichung der Flächen der elektrischen Ströme kann folgendermafsen construirt werden. Man lege durch die Axe der x eine Ebene, welche die Oberfläche des Stroms in einer Curve schneidet, die in den beiden Elektroden endigt. Wenn diese Curve einen Umlauf um die Axe der x macht, so wird sie die Fläche des Stroms beschreiben, welche eine Umdrehungsfläche seyn wird. Die Richtung des Stroms in einem Punkt x, y, z wird bestimmt durch die Winkel ϑ und γ [1]). Sey ψ der Winkel, den diese Richtung mit der Axe der x bildet, so hat man:

$$\cos\psi = \cos\vartheta \cos\gamma = \frac{\frac{d\varphi}{dx}}{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2}} \cdot \frac{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2}}$$

$$= \frac{\frac{d\varphi}{dx}}{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2}}.$$

Sey $R^2 = y^2 + z^2$, so hat man

$$\frac{d\varphi}{dy} = \frac{y}{R}\,\frac{d\varphi}{dR}, \quad \frac{d\varphi}{dz} = \frac{z}{R}\,\frac{d\varphi}{dR}$$

also

$$\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^0 = \left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2$$

und substituirt man diesen Werth in dem Ausdruck von $\cos\psi$, so findet man:

$$\cos\psi = \frac{\frac{d\varphi}{dx}}{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2}} \text{ u. } \tang\psi = \frac{\frac{d\varphi}{dR}}{\frac{d\varphi}{dx}}.$$

Allein man hat auch

$$\tang\psi = \frac{dR}{dx}, \text{ mithin } \frac{dR}{dx} \quad \frac{\frac{d\varphi}{dR}}{\frac{d\varphi}{dx}},$$

und substituirt man in dieser Gleichung die aus §. 2 her-

1) Ann. Bd. 69 S. 164.

Digitized by Google

vorgehenden Werthe von $\frac{d\varphi}{dR}$ und $\frac{d\varphi}{dx}$, so findet man die Differentialgleichung:

$$\frac{dR}{dx}=\frac{-\frac{R}{[R^2+(x-a)^2]^{\frac{3}{2}}}+\frac{R}{[R^2+(x+a)^2]^{\frac{3}{2}}}}{-\frac{x-a}{[R^2+(x-a)^2]^{\frac{3}{2}}}+\frac{x-a}{[R^2+(x+a)^2]^{\frac{3}{2}}}},$$

welche folgendermaſsen geschrieben werden kann:

$$\frac{R\,dx-(x+a)\,dR}{[R^2+(x+a)^2]^{\frac{3}{2}}}=\frac{R\,dx-(x-a)\,dR}{[R^2+(x-a)^2]^{\frac{3}{2}}},$$

oder vielmehr:

$$\frac{d.\frac{x+a}{R}}{\left[1+\left(\frac{x+a}{R}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}=\frac{d.\frac{x-a}{R}}{\left[1+\left(\frac{x-a}{R}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}},$$

deren Integral ist:

$$\frac{x+a}{\sqrt{R^2+(x+a)^2}}=\frac{x-a}{\sqrt{R^2+(x-a)^2}}+c.$$

Zur Bestimmung von c hat $R=\varrho\sin\vartheta$, wenn $x-a=\varrho\cos\vartheta$, dabei bezeichnend mit ϑ den Winkel, welchen die Grade, die den Strom im Punkte seines Verlaufes in die Elektrode berührt, mit der Axe der x macht. Man wird $c=1+\cos\vartheta$ finden. Ersetzt man R^2 durch seinen Werth y^2+z^2, so hat man als Gleichung für die Fläche der Ströme:

$$\frac{x+a}{\sqrt{(x+a)^2+y^2+z^2}}=\frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2+y^2+z^2}}+1+\cos\vartheta\ .\ .\ (4).$$

§. 4. Wir haben vorhin die Bedingungen aufgestellt, welche für das dynamische Gleichgewicht der Elektricität in einem Körper statthaben müssen. Die Bedingungen sind: 1) daſs irgend ein unendlich kleiner Raum des Körpers von gleichen Elektricitätsmengen in entgegengesetzten Richtungen durchlaufen werden muſs; 2) daſs die Flächen gleicher Spannung winkelrecht seyn müssen auf der Gränzfläche des Körpers. Es ist also auch einleuchtend, daſs eine Formel $\Phi=f(x,y,z)$, die den obigen beiden Bedingungen genügt, die Spannung der Elektricität vorstellen wird, weil das dynamische Gleichgewicht nicht auf zweierlei Weise stattfinden kann. Diese Bemerkung wird uns nützlich seyn, um das dynamische Gleichgewicht der Elektricität in dem halben Raum und in einem Körper, der von einer durch

Digitized by Google

die Gleichung (4) definirten Oberfläche begränzt ist, zu finden.

In der That, läfst man eine Ebene durch die Centra der beiden Elektroden gehen, so theilt dieselbe den Raum in zwei halbe Räume; ich setze voraus, es sey blofs der eine Theil aus einer leitenden Materie gebildet, in welche die Elektricität sich verbreiten kann. Die Elektroden werden also Halbkugeln seyn, aber es wird in den Halbraum dieselbe Elektricitätsmenge eintreten wie zuvor. In diesem Falle bleiben die Formeln (3) und (4) dieselben für die Spannung und die Flächen der Ströme in dem Halbraum. Denn die Formel (3) genügt der ersten Bedingung und auch der zweiten, denn erstens verschwindet die Spannung Φ, wenn man x oder y oder $z = \infty$ setzt, und zweitens sind die Flächen gleicher Spannung $\Phi = const.$ winkelrecht auf der Gränzfläche, welche durch die beiden Elektroden geht und den Raum theilt in einen Theil, der die Elektricität leitet, und in einen andern, der sie nicht leitet; denn die Flächen $\Phi = const.$ sind Umdrehungsflächen, deren Axe die Axe der x ist, während die erzeugende Curve

$$\frac{1}{\sqrt{y^2 + (x-a)^2}} - \frac{1}{\sqrt{y^2 + (x+a)^2}} = const.$$

die Axe der x rechtwinklich schneidet; daraus folgt, dafs die erzeugte Fläche die Ebene der y, z oder die Gränzebene winkelrecht schneiden mufs.

Setzen wir zweitens, dafs ein Körper begränzt sey durch eine Oberfläche, deren Gleichung ist:

$$\frac{x+a}{\sqrt{(x+a)^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2 + y^2 + z^2}} + c,$$

welche mit Gleichung (4) einerlei ist, und dafs die Elektroden, deren Abstand $2a$ ist, auf der Umdrehungsaxe liegen, in gleichen Abständen vom Anfangspunkt der Coordinaten. Ich sage, dafs noch in diesem Falle die Formel (3) die Spannung drr Elektricität an irgend einem Punkt des Körpers geben wird. Offenbar wird der ersten Bedingung genügt, und auch der zweiten, denn die Gleichung der Fläche wird auch die Gleichung der Fläche des Gränzstroms seyn, mithin müssen auch die Flächen gleicher Spannung winkel-

Digitized by Google

recht seyn auf der Oberfläche der Körper, weil sie auf den Flächen der Ströme winkelrecht sind.

II. Von dem Widerstande des Raums gegen die Elektricität.

§. 5. Schreiten wir zur Untersuchung des Leitungswiderstandes in einem Umdrehungskörper für den Fall, daſs die Elektroden in der Umdrehungsaxe, d. h. der Axe der x liegen, und daſs die Ebene, welche den Abstand der Elektroden in zwei gleiche Theile theilt, nämlich die Ebene der yz, den Körper in zwei dieſs- und jenseits dieser Ebene symmetrisch liegende Theile zerschneide.

Sey $\varphi(x, R) = 0$ die erzeugende Curve, welche durch ihre Umdrehung um die Axe der x die Fläche der Ströme erzeugt; die Gleichung dieser Fläche wird also seyn

$$\varphi(x, \sqrt{y^2 + z^2}) = 0.$$

Suchen wir nun zunächst den Widerstand, der zwischen zwei auf einander folgenden Flächen von elektrischen Strömen stattfindet. Der Widerstand wird gleich seyn der Summe der partiellen Widerstände der Elemente dieses Raums. Der partielle Widerstand wird proportional seyn direct der Länge dieses Elements und umgekehrt dem Querschnitt desselben. Seyen Fig. 7 Taf. I AB und $A'B'$ zwei unendlich nahe erzeugende Linien, welche von den erzeugenden Linien ac und bd rechtwinklich geschnitten werden. Läſst man dieses System sich um die Axe der x drehen, so werden die Linien AB und $A'B'$ den Raum zwischen zwei einander folgenden Stromflächen erzeugen, während die Linien ac und bd die Flächen gleicher Spannung erzeugen. Die unendlich kleinen Linien ac und bd werden also winkelrecht seyn auf ab und cd, und man wird ac als Theil der Normale zwischen AB und $A'B'$ nehmen können. Der Querschnitt wird die Fläche eines abgestumpften Kegels seyn, der den mit dem Radius R um die Axe der x beschriebenen Kreis zur Grundfläche und die Linie ac zur Kante hat. Man findet auch, daſs der Widerstand der durch Umdrehung des Rechtecks $abcd$ um die Axe der x erzeugten Figur gleich ist:

$$\frac{k \times ab}{2\pi R \times ac} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wenn k der Widerstand des Körpers bezeichnet, dessen Querschnitt und Länge $=1$ sind.

Sey nun $\psi - b = 0$ die Gleichung der Fläche gleicher Spannung, die durch den Punkt a geht, dessen Coordination x und R sind; b bezeichnet den Parameter, der, wenn man von einer Fläche zu einer anderen, ihr unendlich nahen übergeht, variirt. Sei $\varphi - c$ die Gleichung der durch denselben Punkt x, R gehenden Stromfläche, wo c den variablen Parameter bezeichnet. Wir betrachten die Parameter b und c als variabel; der Calcul wird zeigen, dafs diese Wahl die Aufgabe merkwürdig vereinfachen wird.

Seyen x, R die Coordinaten des Punktes a; $x + \delta x$ und $R + \delta R$ die des Punktes b; $x + \Delta x$ und $R + \Delta R$ die des Punktes c, so hat man:

$$ab = \sqrt{\delta x^2 + \delta R^2} \;,\quad ac = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta R^2}.$$

Man wird vom Punkte a zum Punkte b übergehen, wenn man x, R und b variiren läfst, während c constant bleibt; man hat sodann:

$$\frac{d\psi}{dx}\,\delta x + \frac{d\psi}{dR}\,\delta R - db = 0 \;;\quad \frac{d\varphi}{dx}\,\delta x + \frac{d\varphi}{dR}\,\delta R = 0,$$

aus welchen sich ergiebt:

$$\delta x = \frac{-\frac{d\varphi}{dR}\,db}{\frac{d\psi}{dR}\,\frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx}\,\frac{d\varphi}{dR}} \;;\quad \delta R = \frac{\frac{d\varphi}{dx}\,db}{\frac{d\psi}{dR}\,\frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx}\,\frac{d\varphi}{dR}}$$

und

$$ab = \sqrt{\delta x^2 + \delta R^2} = \frac{db\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2}}{\frac{d\psi}{dR}\,\frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx}\,\frac{d\varphi}{dR}}.$$

Eben so wird man vom Punkt a zum Punkt c übergehen, wenn man x, R, c variiren läfst und b constant setzt; dann hat man:

$$\frac{d\psi}{dx}\,\Delta x + \frac{d\psi}{dR}\,\Delta R = 0 \;;\quad \frac{d\varphi}{dx}\,\Delta x + \frac{d\varphi}{dR}\,\Delta R - dc = 0,$$

woraus man findet:

$$\Delta x = \frac{\frac{d\psi}{dR}\,dc}{\frac{d\psi}{dR}\,\frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx}\,\frac{d\varphi}{dR}} \;;\quad \Delta R = \frac{-\frac{d\psi}{dx}\,dc}{\frac{d\psi}{dR}\,\frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx}\,\frac{d\varphi}{dR}}$$

Digitized by Google

und

$$a c = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta R^2} = \frac{d c \sqrt{\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2}}{\frac{d\psi}{dR}\,\frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\psi}{dx}\,\frac{d\varphi}{dR}}.$$

Durch Substitution dieser Werthe verwandelt sich die Formel (1) in:

$$\frac{k}{2\pi R}\sqrt{\frac{\left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2}{\left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}} \cdot \frac{d b}{d c}.$$

Der Widerstand W des Raums zwischen den beiden aufeinanderfolgenden Stromflächen wird also gegeben seyn durch:

$$W = \frac{k}{2\pi\, d c}\int \frac{1}{R}\sqrt{\frac{\left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2}{\left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}} \cdot d b.$$

Nimmt man als Gränzen des Integrals das Maximum und das Minimum des Werthes von b, so wird man den Werth von W verdoppeln müssen und somit haben;

$$W = \frac{k}{\pi\, d c}\int_{b_0}^{b_1} \frac{1}{R}\,\frac{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}} \cdot d b.$$

Der gesammte Widerstand L des Körpers wird, vermöge eines in der früheren Abhandlung angeführten Theorems [1]), gegeben seyn durch die Formel:

$$\frac{1}{L} = \frac{\pi}{k}\int \frac{d c}{\int_{b_0}^{b_1} \frac{1}{R}\,\frac{\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}}\, d b}.$$

Man nimmt zur unteren Gränze von c den Werth von c, welcher mit $\vartheta = 0$ correspondirt, und zur oberen Gränze von c den Werth von c, welches dem Maximumwerth von ϑ entspricht. Im Fall des unbegränzten Raumes

1) Ann. Bd. 69 S. 179.

entsprechen die beiden Gränzen von c den Werthen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$.

§. 6. Wenden wir nun diese Formel auf den Widerstand des unbegränzten Raumes an. In diesem Falle wird man haben:

$$\psi - b = \frac{1}{\sqrt{(x-a)^2 + R^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x+a)^2 + R^2}} - b = 0$$

$$\varphi - c = \frac{x+a}{\sqrt{(x+a)^2 + R^2}} - \frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2 + R^2}} - c = 0$$

und also durch Differation finden:

$$\frac{d\varphi}{dR} = \frac{R(x-a)}{[R^2 + (x-a)^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{R(x+a)}{[R^2 + (x+a)^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{R^2}{[R^2 + (x+a)^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{R^2}{[R^2 + (x-a)^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$\frac{d\psi}{dR} = \frac{R}{[R^2 + (x-a)^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{R}{[R^2 + (x+a)^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{x+a}{[R^2 + (x+a)^2]^{\frac{3}{2}}} - \frac{(x-a)}{[R^2 + (x-a)^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

Leicht verificirt man die Bedingungen:

$$\frac{d\varphi}{dR} = -R\,\frac{d\psi}{dx}\,,\quad \frac{d\varphi}{dx} = -R\,\frac{d\psi}{dR}\,,$$

also:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dR}\right)^2 = R^2\left[\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dR}\right)^2\right]$$

und der Ausdruck von W reducirt sich auf den sehr einfachen:

$$W = \frac{k}{\pi\, dc}\int_{b^0}^{b_{\prime}} db = \frac{k}{\pi\, dc}(b_{\prime} - b_0).\ ^{1})$$

---

1) Will man den Widerstand in Function der rechtwinklichen Coordinaten x und R ausdrücken, so findet man leicht:

$$W = \frac{k}{\pi\, db}\int_{\varrho \sin\vartheta}^{R'} \frac{\left(\frac{dF}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dF}{dR}\right)^2}{R\,\frac{dF}{dx}\,\frac{dF}{d\vartheta}}\, dR,$$

worin F die Gleichung der Stromfläche bezeichnet. Die Integrationsgränzen sind $R = \varrho \sin\vartheta$ und der Werth von $R = R'$, welchen man erhält, wenn man $x = 0$ setzt. Man muſs sich hüten Null für die untere Gränze zu nehmen, denn in diesem Fall würde man die Gröſse

Digitized by Google

Ueber den Widerstand der Erde gegen Volta'sche Ströme.

Mehre Physiker sind bemüht gewesen, den Widerstand, welchen die Erde dem Durchgange eines Volta'schen Stromes entgegenstellt, zu bestimmen. Die Lösung dieser Aufgabe ist nicht ohne Interesse, seitdem man sich des Erdbodens bei galvanischen Telegraphen als eines Theils der Kette bedient. Herr Jacobi hat zuerst anerkennenswerthe Bemühungen gemacht, auch hat er gefunden, dafs der Widerstand der Erde, wenn nicht Null, doch wenigstens sehr klein sey [1]). Andrerseits hat Herr Matteucci Versuche zur Bestimmung dieses Widerstandes angestellt [2]). Er hat die Stärke des Stromes gemessen, als der Abstand der Platten, die in Wasser getaucht waren, 15, 210, 250 und 2400 Meter betrug, und da in allen diesen Fällen die Stärke des Stroms dieselbe blieb, so hat er daraus gefolgert, der Widerstand der Erde sey Null [3]). Dieser Schlufs ist aber offenbar falsch, denn das Resultat kann nicht abweichen von dem: »dafs der Widerstand der Erde für jeglichen Abstand der Elektroden constant sey.«

Wir haben die mathematische Analyse auf den Fall angewandt, wo der galvanische Strom einen Raum durchläuft, der einerseits von einer die Elektroden enthaltenen Ebene begränzt, und andrerseits unendlich ist. Der Cal-

der Elektroden vernachlässigen, und das Integral würde unendlich werden, weil der Querschnitt eine unendlich kleine Gröfse zweiter Ordnung würde, wenn die Länge des Elements von erster Ordnung wäre. Das Integral W würde sich mit Hülfe der elliptischen Functionen dreier Arten ausdrücken und die folgende Integration noch ϑ würde nicht ausführbar seyn wegen der Complication der transcendenten Functionen, die unter das Integralzeichen kämen.

1) Ann. Bd. 68 S. 423.

2) *L'Institut, No.* 545.

3) *Archives de l'électricité, par Mr. de la Rive, No.* 17 *p.* 157. — Matteucci behauptet gefunden zu haben, dafs der Widerstand der Erde negativ sey. Wir begreifen nicht, wie es möglich war, ein solches Resultat zu veröffentlichen; es hat keinen Sinn und kann nur Beobachtungsfehlern oder der Vernachlässigung irgend eines besonderen Umstandes, z. B. der Polarisation der Platten, zugeschrieben werden.

Digitized by Google

cul hat uns gelehrt, dafs man ringsum die Elektroden krumme Flächen ziehen kann, welche die Eigenschaft besitzen, dafs die Spannung der auf ihnen befindlichen Elektricität für alle ihre Punkte constant ist. Von einer Elektrode zur andern begiebt sich die Elektricität in krummen Linien, welche die Flächen gleicher Spannung rechtwinklich schneiden. Der Raum, welchen die Elektricität durchläuft, wird eigentlich nicht eine krumme Linie seyn, sondern ein Raum, beschrieben durch ein Rechteck von veränderlicher Gröfse und unendlicher Kleinheit, welches an diese Curve fortgleitet. Die Elektricität durchläuft also eine Unendlichkeit solcher Räume, die alle an den Elektroden endigen. Die Rechnung hat uns gezeigt, dafs der Widerstand jedes dieser Räume im umgekehrten Verhältnifs des Radius der hier als sphärisch vorausgesetzten Elektroden steht und unabhängig von ihrem Abstande ist. Ueberdiefs wird der Widerstand des Raumes gleich seyn:

$$\frac{k}{2\pi\varrho} = \frac{\frac{1}{2}\varrho k}{\pi\varrho^2}.$$

Fast dasselbe Resultat giebt die Analyse für den Widerstand eines Körpers, der begränzt ist einerseits durch eine ebene Fläche, in welcher die Elektroden befindlich sind, und andrerseits durch eine krumme Fläche von eigenthümlicher Form und gleichen Querdimensionen mit der Erde. Wir sind also zu dem Schlusse berechtigt, dafs für einen Körper von der Gestalt der Erde das Resultat nicht erheblich von dem unsrigen abweichen könne.

Also ist auch *der Widerstand der Erde gleich dem eines Cylinders von gleichem Material wie die Erde, der an Länge dem halben Radius der Elektroden und an Querschnitt einem grofsen Kreise der Elektroden gleich ist.*

Es ist indefs etwas schwierig, diesen Widerstand auf den bekannten Widerstand eines Metalldrahts zurückzuführen. Denn wenn man zwei Metallplatten als Elektroden in die Erde stellt, sie einerseits durch einen Leitungsdraht und andrerseits durch den die Kette schliefsenden Erdboden verbindet, so hat man nur die Erde durch einen Leitungs-

draht von solcher Länge zu ersetzen, dafs die Stromstärke in beiden Fällen dieselbe bleibe. Allein um daraus den Widerstand der Erde abzuleiten, müfste man die Polarisation der Metallplatten kennen, und ich glaube nicht, dafs man zu deren Bestimmung bis jetzt genaue Methoden besitze.

Für die obere Gränze hat man $x = a - \varrho \cos \vartheta$, $R = \varrho \sin \vartheta$, also $b_, = \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2a}$; für die untere Gränze hat man $x = 0$, also $b_0 = 0$, so dafs:

$$W = \frac{k}{\pi dc} \left\{ \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2a} \right\},$$

und vernachlässigt man $\frac{1}{2a}$, welches sehr klein gegen $\frac{1}{\varrho}$ ist, so hat man:

$$W = \frac{k}{\pi \varrho dc}.$$

Die Gränzen von $c = 1 + \cos \vartheta$ sind $c = 0$ und $= 2$, was sich findet, wenn man $\vartheta = 0$ und $= \pi$ setzt. Mithin hat man für den Widerstand des Halbraums:

$$L = \frac{k}{2 \pi \varrho}$$

und für den Widerstand des ganzen Raumes:

$$L = \frac{k}{4 \pi \varrho} = \frac{\frac{1}{4} \varrho k}{\pi \varrho^2}$$ [1]).

»Der Widerstand des ganzen wie des halben Raums steht also in umgekehrtem Verhältnifs des Radius der Elektroden, oder vielmehr der Quadratwurzel aus ihrer Oberfläche, und ist unabhängig von ihrem Abstand.«

Man kann dieses Resultat auch so aussprechen: »Der Widerstand des unendlichen Raums ist gleich dem Widerstand eines Cylinders von gleichem Material wie der Raum, von der Länge $= \frac{1}{4} \varrho$ und von dem Querschnitt $= \pi \varrho^2$.«

Su-

1) Setzt man, ϱ sey von irgend welcher Gröfse, und die Gestalt der Oberfläche der Elektroden sey bestimmt durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\sqrt{(x-a)^2 + R^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x+a)^2 + R^2}} = \frac{1}{\varrho},$$

so wird der Widerstand des Raums gegeben seyn durch die Gleichung:

$$\frac{k}{4\pi} \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2a} \right).$$

Digitized by Google

Suchen wir nun den Widerstand in dem Fall der Ausbreitung der Elektricität in einem Körper, der begränzt ist einerseits von einer Umdrehungsfläche, deren Gleichung:

$$\frac{x+a}{\sqrt{(x+a)^2+y^2+z^2}}=\frac{x-a}{\sqrt{(x-a)^2+y^2+z^2}}-c=0$$

und andererseits von einer ebenen Fläche, die hier die Ebene der zx ist. Ich werde voraussetzen, daſs die Elektroden, deren Abstand $2a$ ist, auf der Umdrehungsaxe liegen, in gleichen Abständen vom Anfangspunkt der Coordinaten. Der Maximumwerth von R mag $=2r$ seyn. Das Integral W wird dasselbe wie im vorherigen Falle seyn, aber die Gränzen der Integration nach c werden sich verändern. Um sie zu bestimmen, braucht man in der vorhergehenden Gleichung nur zu setzen $R=2r$, $x=0$, und so findet man:

$$c=\frac{2a}{\sqrt{a^2+4r^2}},$$

während c für die andere Gränze $=2$ ist; sonach hat man:

$$L=\frac{k}{\pi\varrho}\,\frac{1}{2-\frac{2a}{\sqrt{a^2+4r^2}}}.$$

Wenn indeſs r etwas beträchtlich gegen a ist, kann man die Gröſsen von der Ordnung $\frac{a}{r}$ vernachlässigen und so findet man:

$$L=\frac{k}{2\pi\varrho}.$$

Der Widerstand dieses Körpers, dessen Querdimensionen in Bezug auf den Abstand der Elektroden sehr groſs sind, wird also derselbe seyn wie der des Halbraums [1]).

1) Wie sich gegenwärtig die Forscher so oft in ihren Untersuchungen begegnen, so ist auch der vorliegende Gegenstand gleichzeitig von einem anderen Mathematiker, Hrn. Dr. L. Ridolfi zu Florenz, bearbeitet worden. Derselbe hat die Güte gehabt, mir bei seiner neulichen Anwesenheit in Berlin die von ihm im Journal *Il Cimento* (1847, *Maggio-Giugno*) darüber veröffentlichte Abhandlung zu übergeben, die in ihren Hauptresultaten natürlich mit der des Hrn. Dr. Smaasen übereinstimmt.

P.

Digitized by Google

VI. *Ueber die Einwirkung des Ozons, Chlors und Broms auf Mangan- und basische Bleisalze;* *von C. F. Schoenbein.*

Zu wiederholten Malen habe ich auf die grofse Aehnlichkeit aufmerksam gemacht, welche zwischen der chemischen, Volta'schen und physiologischen Wirkungsweise des Ozons und der sogenannten einfachen Salzbildner besteht. Die Thatsachen, deren in Folgendem gedacht wird, dehnen diese Analogie in merkwürdiger Art noch weiter aus.

1) Schüttelt man stark (durch Phosphor) ozonisirte Luft mit einer verdünnten wäfsrigen Lösung schwefelsauren, salpetersauren oder salzsauren Manganoxyduls, so verschwindet rasch das Ozon, und indem diefs geschieht, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet sich Mangansuperoxydhydrat in Form glänzender Schüppchen von gelblichbrauner Färbung aus. Behandelt man eine solche Mangansalzlösung so lange mit Ozon, bis dieses beim Schütteln nicht mehr zerstört wird, so findet sich in jener keine Spur von Mangan mehr, und enthält die Flüssigkeit nur Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure. Diese merkwürdige Reaction läfst sich am Einfachsten dadurch zeigen, dafs man Streifen weifsen Filtrirpapiers, mit der Lösung eines der genannten Mangansalze getränkt, in ozonisirte Luft hängt. Unter diesen Umständen zeigen die noch feuchten Streifen schon nach einer Minute eine wahrnehmbare Bräunung, und im Laufe einiger Stunden nehmen dieselben ein schwärzlich braunes Aussehen an und besitzen einen rein sauren Geschmack, ersteres vom Mangansuperoxyd, letzterer von der freigewordenen Säure herrührend. Noch empfindlicher als die feuchten sind die lufttrocknen, mit einem Mangansalze behafteten Streifen; denn führt man solche in ozonisirte Luft ein, so bemerkt man an denselben schon nach wenigen Secunden eine bräunliche Färbung, welche an Intensität rasch zunimmt. Es sind demnach trockne, von einem

Digitized by Google

Manganoxydulsalze (ich wende zur Bereitung solcher Streifen die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls an) durchdrungene Papierstreifen, nächst dem Jodkaliumkleister, das empfindlichste Reagens für Ozon, und da der besagte Kleister durch so manche andere gasförmige Substanzen (Chlor, Brom, salpetrichte Säure u. s. w.) gebläut wird, dieselben Materien aber unser Probepapier nicht in gleicher Weise verändern, so gebührt letzterem, trotz seiner geringeren Empfindlichkeit, als Ozonreagens der Vorzug vor dem Jodkaliumkleister. Beifügen will ich noch, dafs ein Krystall von Mangansulphat, aufgehangen in ozonisirter Luft, schnell mit einer Hülle von Mangansuperoxydhydrat sich umgiebt und nach und nach zerfliefst, ohne Zweifel in Folge der Zersetzung des Salzes, d. h. in Folge des Freiwerdens von Schwefelsäure und Krystallwasser.

2) Obgleich der Thatsachen genug vorliegen, welche die Einerleiheit des chemischen (durch Phosphor erzeugten) Ozons mit demjenigen riechenden Körper, der bei der Elektrolyse des Wassers am positiven Pol erhalten wird, aufser Zweifel stellen, so wollte ich es doch nicht unterlassen, die Einwirkung des Volta'schen Ozons auf Manganoxydulsalze auch durch den Versuch kennen zu lernen, und ich habe mich überzeugt, dafs letztere durch dasselbe ganz so, wie durch chemisches Ozon verändert werden. Schüttelt man gröfsere Mengen des durch Wasserelektrolyse erhaltenen und stark nach Ozon, riechenden Sauerstoffs mit der Lösung eines Mangansalzes, so verschwindet der Geruch und scheiden sich die unter §. 1. erwähnten Schüppchen aus; und hängt man einen mit Mangansulphat präparirten Papierstreifen in solchem riechenden Sauerstoff auf, so bräunt sich jener gerade so, wie in einer durch Phosphor ozonisirten Atmosphäre.

3) Da manche Chemiker immer noch zweifeln, ob beim Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität in die atmosphärische Luft oder in feuchten Sauerstoff die gleiche riechende Materie zum Vorschein komme, welche bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchte Luft oder bei der Wasserelek-

Digitized by Google

trolyse auftritt, so unterwarf ich mein lufttrocknes mangansulphathaltiges Papier dem Einflufs des elektrischen Büschels innerhalb feuchten Sauerstoffs oder der atmosphärischen Luft, erwartend, dafs dasselbe hiebei gerade so sich verändern werde, wie diefs in einer Atmosphäre chemischen oder Volta'schen Ozons geschieht. Diefs war nun auch der Fall; denn es bräunte sich unter den erwähnten Umständen der Papierstreifen haarscharf in derselben Weise, wie in chemischem oder Voltaschem Ozon. Da aber auf diesem Wege nur äufserst kleine Mengen Ozons erzeugt werden, so bedarf es auch natürlich einer längeren Einwirkung des elektrischen Büschels oder vielmehr der durch ihn erzeugten Ozonatmosphäre, um im Probepapier eine merkliche Bräunung zu verursachen. Ist jedoch der Büschel ziemlich kräftig, so wird die Färbung in gewöhnlicher Luft schon nach einem halbstündigen Elektrisiren oder noch früher deutlich sichtbar. Für diejenigen, welche den Versuch wiederholen wollen, bemerke ich, dafs ich das Probepapier einige Linien von der Ausströmungsspitze entfernt halte, und jenes während des Elektrisirens mit der Erde in leitende Verbindung setze.

Da bei der elektrischen Einwirkung auf die atmosphärische Luft bekanntlich immer auch Spuren von Salpetersäure entstehen, so hat man die Bläuung des Jodkaliumkleisters in dem elektrischen Büschel dieser Säure zugeschrieben, obgleich nach meinen Beobachtungen selbst die stärksten Dämpfe völlig reiner Salpetersäure etwas dünnen Jodkaliumkleister keineswegs plötzlich bläuen, falls das Jodkalium rein ist. Wiederholte Versuche haben ferner dargethan, dafs eine solche Bläuung erfolgt, wenn der Kleister der Einwirkung des elektrischen Büschels, welcher in reinem Sauerstoff, anstatt in atmosphärischer Luft spielt, ausgesetzt wird; in diesem Falle kann offenbar die Färbung nicht von Salpetersäure herrühren, und abgesehen von allen anderen Gründen, wird aus dieser Thatsache allein es höchst wahrscheinlich, dafs unter elektrischem Einflufs in der Luft dieselbe riechende und oxydirende Materie

Digitized by Google

erzeugt werde, welche unter den gleichen Umständen im reinen Sauerstoff zum Vorschein kommt. Möglicherweise könnte sich jedoch in der Luft salpetrige Säure bilden, und da bekanntlich dieselbe feuchten Jodkaliumkleister augenblicklich wie das chemische oder Volta'sche Ozon bläut, so liefse sich immer noch sagen, dafs die Ursache der Bläuung vielleicht doch die genannte Säure sey. Ich habe zwar früher schon die Thatsache ermittelt, dafs Bleioxydhydrat, lange genug der Einwirkung des in atmosphärischer Luft spielenden Büschels ausgesetzt, gerade so in Bleisuperoxyd verwandelt wird, wie diefs in chemischem und Volta'schem Ozon geschieht. Diese Wirkung kann nun unmöglich von Salpetersäure, noch weniger aber von Untersalpetersäure herrühren, da letztere mit Bleisuperoxyd Bleinitrat bildet, und ich habe deshalb den Schlufs gezogen, dafs die Umwandlung des Bleioxyds in Superoxyd, welche unter den vorhin erwähnten Umständen stattfindet, dem elektrischen Ozon beigemessen werden müfste. Mit Hülfe meines Probepapiers läfst sich der gleiche Beweis, und, nach meinem Dafürhalten, in bündigster Weise führen. Weder Salpetersäure noch salpetrige Säure, noch irgend eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs, zeigt irgend eine Reaction auf Mangansulphat; am allerwenigsten aber vermögen diese Verbindungen aus dem genannten Salze Mangansuperoxyd abzuscheiden. Wenn nun aber den erwähnten Versuchen zufolge mein Probepapier in der Atmosphäre des elektrischen Büschels, spiele dieser in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, gerade so verändert wird, wie in chemischem oder Volta'schem Ozon, so kann wohl kaum länger ein Zweifel darüber walten, dafs beim Elektrisiren der atmosphärischen Luft dasselbe riechende und oxydirende Princip erzeugt werde, welches sich bildet beim Einwirken des Phosphors auf feuchte Luft, bei der Elektrolyse des Wassers und beim Elektrisiren des feuchten Sauerstoffs, sey derselbe auf diese oder jene Weise, aus dieser oder jener Substanz bereitet worden. Ich halte es deshalb für eine nun gänzlich aufser Zweifel stehende Thatsache, dafs

Digitized by Google

jede in der Atmosphäre stattfindende elektrische Entladung oder Ausgleichung eine Ozonbildung zur nothwendigen Folge hat; und dafs die Anwesenheit einer so eminent oxydirenden Materie in der atmosphärischen Luft nicht ohne einen merklichen Einflufs auf eine Reihe chemischer und physiologischer Phänomene seyn könne, ist eine sich von selbst verstehende Sache.

4) Vermischt man Chlorwasser mit der Lösung eines der genannten Mangansalze, so wirken diese Flüssigkeiten im Dunkeln nur schwach auf einander ein. Kaum hat man aber das Gemisch in die Sonne gestellt, so wird es trüb und scheidet sich Mangansuperoxyd ab. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge Chlorwassers und tagelanger Einwirkung des Sonnenlichts wird aus der Lösung alles Mangan in Form von Superoxyd gefällt.

5) Bromwasser mit der Lösung eines Mangansalzes vermischt, veranlafst zwar in der Dunkelheit schon die Bildung von Mangansuperoxyd, es findet jedoch unter diesen Umständen besagte Reaction ebenfalls langsam, obwohl ein wenig rascher, als bei Anwendung von Chlor, statt; sie wird aber durch Sonnenlicht sehr wesentlich beschleunigt. Hängt man in Chlor- oder Bromatmosphären lufttrockne, mit Mangansulphat präparirte Streifen auf, so vergehen Stunden im Dunkeln oder auch im zerstreuten Licht, bevor man am Papier Spuren ausgeschiedenen Mangansuperoxyds bemerkt; im unmittelbaren Sonnenlicht findet die Reaction etwas rascher, im Ganzen aber doch langsam statt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dafs Ozon, Chlor und Brom es vermögen, das Mangansulphat, Mangannitrat und Manganchlorid zu zerlegen, aus diesen Salzen Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure frei zu machen und das Mangan in Form von Superoxyd zu fällen. Auch ersieht man aus denselben, dafs zwischen Ozon, Chlor und Brom nur der Unterschied besteht, dafs ersteres ungleich energischer auf die Mangansalze wirkt, als diefs die beiden letztgenannten Körper thun; in sofern das Ozon jene Salze in der Dunkelheit gerade so leicht als im Lichte zer-

Digitized by Google

setzt, während dagegen Chlor und Brom der Besonnung bedürfen, um etwas kräftig und dem Ozon ähnlich zu reagiren.

Die beschriebenen Thatsachen liefern überdiefs auffallende Beispiele einer Verkehrung gewöhnlicher Affinitätsverhältnisse. Schwefelsäure oder Salpetersäure erzeugt mit Mangansuperoxyd ein Mangansulphat oder Nitrat unter Ausscheidung von Sauerstoff, und aus einer Lösung dieser Salze fällt der Sauerstoff des Ozons Mangansuperoxyd unter Freimachung von Schwefelsäure oder Salpetersäure. Beim Zusammentreffen des Chlorwasserstoffs mit Mangansuperoxyd bildet sich Chlormangan unter Ausscheidung von Chlor, und bei Behandlung dieses Salzes mit Chlor entsteht (unter Lichteinflufs) Chlorwasserstoff und Mangansuperoxyd etc.

Auf eine ähnliche Verkehrung gewöhnlicher Verwandtschaftsverhältnisse habe ich vor einiger Zeit in Bezug auf Salpetersäure und Chlor- oder Bromwasserstoff aufmerksam gemacht. Läfst man die eine oder die andere der letzt erwähnten Säuren in Gasform zu möglichst concentrirter Salpetersäure treten, so setzen sich diese Verbindungen schon bei Null, ja bei noch tieferer Temperatur augenblicklich in Untersalpetersäure, Chlor oder Brom und Wasser um, während dagegen Untersalpetersäure und Chlor oder Brom, mit viel Wasser in Berührung gesetzt, sofort in Salpetersäure und Chlor- oder Bromwasserstoff übergehen. Ob die eine oder die andere dieser einander entgegengesetzten Reactionen stattfinde, hängt in den letzt besprochenen Fällen vor allem von der Menge des vorhandenen Wassers ab. Es übt aber auch in zweiter Linie die obwaltende Temperatur einen Einflufs aus; denn es können z. B. Salpetersäure und Salzsäure von gewisser Stärke bei Null unzersetzt zusammen bestehen, bei einer höheren Temperatur aber in bekannter Weise sich zerlegen. Von dem gedoppelten Einflusse des Wassers und der Temperatur, zu welchem bei Chlor und Brom auch noch derjenige des Lichts sich gesellt, dürften vielleicht auch, theilweise wenigstens, die Reactionen bedingt werden, welche Gegenstand dieser

Digitized by Google

Abhandlung sind. Beim Ozon freilich, das selbst die festen Mangansalze zu zerlegen vermag, scheint das Wasser eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen.

6) Schon vor Jahren ermittelte ich die Thatsache, dafs Bleioxydhydrat durch chemisches, Volta'sches und elektrisches Ozon in Bleisuperoxyd übergeführt wird; ich hielt es deshalb für wahrscheinlich, dafs gelöste basische Bleisalze, wie z. B. der sogenannte Bleiessig, mit Ozon behandelt, sich zersetzen, das überschüssige Bleioxyd hiebei ebenfalls in Superoxyd und das basische Salz in ein neutrales verwandelt würden. Der Versuch hat mich von der Richtigkeit dieser Vermuthung überzeugt. Leitet man durch Bleiessig einen Strom stark ozonisirter und kohlensäurefreier Luft, so fällt erst eine röthlichgelbe Materie (Mennige) nieder, und läfst man das Durchströmen solcher Luft lange genug andauern, so wird diese Materie gänzlich in braunes Bleisuperoxyd und das basische Salz in ein neutrales verwandelt. Rascher wird dieses Ergebnifs erzielt, wenn man eine kleine Menge Bleiessigs mit dem stark (durch Phosphor) ozonisirten Luftgehalt einer Anzahl grofser Ballone schüttelt, nachdem diese durch Wasser von Säure vollkommen gereinigt worden. Da aber eine solche Luft etwas Kohlensäure enthält, so findet sich das erhaltene Bleisuperoxyd mit Bleicarbonat verunreinigt, welches jedoch leicht durch verdünnte Salpetersäure entfernt werden kann. Um die beschriebene Reaction in einfachster Form zu erhalten, braucht man blofs Papierstreifen mit Bleiessig zu tränken und in einer kräftig ozonisirten Luft aufzuhängen. Unter diesen Umständen färben sich dieselben ziemlich rasch röthlichgelb, und gehen nach und nach in Braun über.

Dafs Volta'sches und elektrisches Ozon wie chemisches auf Bleiessig einwirken, brauche ich wohl nicht ausdrücklich zu bemerken.

7) Giefst man in Bleiessig Chlorwasser, so fällt anfänglich eine weifse Substanz (Chlorblei) nieder, welche aber beim Zufügen einer weiteren hinreichenden Menge Chlor-

Digitized by Google

wassers wieder verschwindet. Aus diesem zuerst klaren Gemisch scheidet sich aber bald Bleisuperoxyd aus, und es bleibt in der Flüssigkeit neutrales essigsaures Bleioxyd und Chlorblei gelöst. Bromwasser wirkt auf eine dem Chlor analoge Weise auf den Bleiessig ein.

Aus den eben erwähnten Thatsachen ergiebt sich, dafs auch in Bezug auf die Lösungen basischer Bleisalze zwischen der Wirkungsweise des Ozons, Chlors und Broms eine auffallende Aehnlichkeit besteht.

VII. *Ueber eine eigenthümliche sympathetische Dinte, und die Anwendung des mangansuperoxydhaltigen Papiers als Reagens für schweflichte und salpetrige Säure; von C. F. Schoenbein.*

In der voranstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, dafs das Ozon aus gelösten Manganoxydulsalzen Mangansuperoxyd abscheidet; es können daher besagte Lösungen als sogenannte sympathetische Dinten dienen. Beschreibt man zu diesem Behufe gewöhnliches Papier mit der wäfsrigen Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, und hängt man jenes nach dem Trocknen in einer Flasche auf, deren Luftgehalt durch Phosphor stark ozonisirt worden, so erscheint in kurzer Zeit die Schrift, anfänglich eine helle bräunlichrothgelbe Färbung zeigend, im Laufe einiger Stunden aber dunkel werdend. Für diesen Zweck ist es passend (zum Behufe der fortdauernden Erzeugung des Ozons) ein Stückchen Phosphor in der Flasche zu lassen [1]).

Da bekanntlich gasförmige schweflichte Säure mit Mangansuperoxyd rasch zu farblosem Mangansulphat sich vereinigt, so verschwindet sofort die in erwähnter Weise her-

1) Ich habe mir die Mühe gegeben, die Mangansulphatschrift sichtbar zu machen, sowohl durch den elektrischen Büschel, als durch den ozonhaltigen, auf elektrolytischem Weg erhaltenen Sauerstoff.

Digitized by Google

vorgebrachte Schrift wieder, wenn dieselbe der Einwirkung von Luft ausgesetzt wird, in der ein Schwefelholz abgebrannt worden. Versteht sich von selbst, dafs die so zerstörte Schrift abermals zum Vorschein kommt, wenn das Papier wieder in eine ozonhaltige Flasche gesteckt wird. Es sind diefs, denke ich, artige Collegienversuche, geeignet, sowohl die Einwirkung des Ozons auf Manganoxydulsalze, als auch diejenige der schweflichten Säure auf Mangansuperoxyd in anschaulicher und vergnüglicher Weise zu zeigen.

Dafs man mit Hülfe von Mangansalzlösungen und Ozon auch alle Arten von Zeugen vom lichtesten bis zum dunkelsten Braun färben und durch schweflichte Säure theilweise oder ganz wieder bleichen kann, ist ein Umstand, welcher vielleicht die Beachtung der Techniker verdienen dürfte; denn leicht sieht man ein, dafs bei passender Behandlung sich mit Leichtigkeit weifse Zeichnungen auf braunem und braune Zeichnungen auf weifsem Grunde hervorbringen lassen. Es erhellt ferner, dafs weifses Filtrirpapier durch Mangansuperoxydhydrat gebräunt, auch als ziemlich empfindliches Reagens für schweflichte Säure benutzt werden kann. Ich bereite mir derartiges Reagenspapier in folgender Weise. Schmale Streifen möglichst weifsen ungeleimten Druckpapiers werden mit einer verdünnten Lösung Mangansulphats getränkt und nach dem Trocknen in einer Ozonatmosphäre so lange aufgehangen, bis sie merklich gebräunt erscheinen, was bei Anwendung stark ozonisirter Luft in wenigen Minuten geschieht. Ist die Bräunung nicht stärker als eben zu deren deutlicher Wahrnehmung nöthig, so wird so beschaffenes Papier in Luft, die nur Spuren schweflichter Säure enthält, sehr rasch wieder völlig weifs.

Bekanntlich vereinigt sich dampfförmige Untersalpetersäure sehr leicht mit Mangansuperoxyd zu farblosem Mangannitrat, weshalb unser Probepapier, in Luft gehalten, welche auch nur geringe Mengen dieses Säuredampfes enthält, beinahe augenblicklich entfärbt wird. Eine solche Entfärbung findet auch statt, obwohl etwas langsamer, in Stickoxydgas, mit welchem letzteren, andererwärts von mir ge-

Digitized by Google

machten Angaben zufolge, das Mangansuperoxyd zu Mangannitrit sich vereinigt.

VIII. *Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Uebermangansäure; von C. F. Schoenbein.*

Uebermangansäure nicht für eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Mangans, sondern für eine lockere chemische Verbindung der Superoxyde des Mangans und Wasserstoffs ($=2MnO_2+3HO_2$), und Ozon für ein Wasserstoffsuperoxyd haltend, habe ich mich bemüht jene Säure mit Hülfe des Ozons und Mangansuperoxyds zu erzeugen. In wie weit mir diefs gelungen sey, wird aus folgenden Angaben erhellen.

1) Bedeckt man den Boden einer mit atmosphärischer Luft gefüllten Flasche mit einer etwas verdünnten Lösung schwefelsauren, salpetersauren oder salzsauren Manganoxyduls, und legt man in diese Flüssigkeit ein Stück Phosphor von reiner Oberfläche in der Weise, dafs dasselbe zur Hälfte in die Luft ragt, so beginnt bei 15° bis 20° die Ozonbildung, und nimmt die Salzlösung im Laufe weniger Stunden eine prachtvolle colombinrothe Färbung an.

2) Löst man in etwas verdünnter Phosphorsäure oder sogenannter phosphatischer Säure eins oder das andere der vorhin erwähnten Mangansalze auf, und schüttelt man eine solche Lösung mit atmosphärischer Luft, die durch Phosphor stark ozonisirt worden, so verschwindet das Ozon, und färbt sich die Flüssigkeit um so tiefer roth, je mehr sie Ozon aufnimmt.

3) Die auf besagte zwei Weisen erhaltene rothe Flüssigkeit wird durch alle die Mittel entfärbt, welche die reine wäfsrige Uebermangansäure zerstören, und hievon macht selbst die Kohle keine Ausnahme. In der Dunkelheit verliert die Flüssigkeit ihre Farbe langsam, rascher in der ge-

Digitized by Google

wöhnlichen Tageshelle und noch schneller in dem Sonnenlicht. Auch durch Erhitzung wird die gleiche Veränderung bewerkstelligt. Ist die Flüssigkeit so oder anders farblos gemacht worden, so giebt man ihr durch Schütteln mit ozonisirter Luft die rothe Färbung wieder. Beifügen will ich noch, daſs man durch Vermischen wäſsriger Uebermangansäure mit Phosphorsäure oder phosphatischer Säure eine Flüssigkeit erhält, in allen ihren Eigenschaften derjenigen ähnlich, deren unter §§. 1. 2. Erwähnung geschehen.

Aus diesen Thatsachen darf daher wohl geschlossen werden, daſs die rothe Färbung besagter Flüssigkeit von Uebermangansäure herrührt, mit anderen Worten, daſs bei Anwesenheit von Phosphorsäure das Ozon mit einem Manganoxydulsalz Uebermangansäure bildet. Diese sonderbare Reaction wird zum Theil aus der oben angeführten Thatsache erklärlich, daſs Ozon aus einer Mangansalzlösung Mangansuperoxyd abscheidet. Die Uebermangansäure dürfte nun dadurch gebildet werden, daſs im Augenblick der Abtrennung besagten Superoxyds mit diesem letzteren noch weiteres Ozon sich verbindet. Warum aber im vorliegenden Falle die Anwesenheit der Phosphorsäure eine wesentliche Bedingung für die Bildung der Uebermangansäure ist, vermag ich nicht zu sagen. Vielleicht hat dieſs seinen Grund darin, daſs beide Säuren zu einander eine gewisse chemische Verwandtschaft haben, und eine Verbindung bilden, in welcher das Wasserstoffsuperoxyd inniger an dasjenige des Mangans gebunden ist, als in der wäſsrigen isolirten Uebermangansäure [1]).

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, jedenfalls ist es eine eben so auffallende als merkwürdige Thatsache, daſs in einer Manganoxydulsalzlösung, mit Luft und Phos-

1) Diejenigen, welche die Existenz von Manganoxydsalzen annehmen, werden vielleicht die rothe Färbung der fraglichen Flüssigkeit der Anwesenheit eines solchen Salzes zuschreiben. Ich halte dafür, daſs es keine solche Salze giebt, und bin mit Turner und anderen Chemikern der Meinung, daſs die rothen Lösungen der sogenannten Manganoxydsalze als Gemische von Oxydulsalzen und Uebermangansäure anzusehen seyen.

Digitized by Google

phor in Berührung stehend, Uebermangansäure sich erzeugt, also die Bildung einer eminent oxydirenden Verbindung bestimmt wird durch die Anwesenheit eines der oxydirbarsten Stoffe, welche wir kennen. Eine solche Reaction müfste völlig unbegreiflich erscheinen, wüfsten wir nicht, dafs der Phosphor unter gegebenen Umständen die Bildung des Ozons verursacht, einer Materie, deren Oxydationsvermögen dasjenige aller übrigen oxydirenden Agentien übertrifft. Freilich ist eben diese erste Fundamentalthatsache noch durchaus geheimnifsvoll, trotz aller Erklärungen, die man über dieselbe zu geben versucht hat.

4) Da das Ozon in so vielen Beziehungen das Chlor nachahmt, so steht zu vermuthen, dafs umgekehrt auch letzteres unter gegebenen Umständen Uebermangansäure zu erzeugen im Stande sey. Bringt man in der Kälte Salzsäure mit Mangansuperoxydhydrat zusammen, so erhält man bekanntlich eine braune Flüssigkeit (sogenanntes salzsaures Manganoxyd), die als eine lockere Verbindung des Manganchlorids mit Chlor angesehen werden kann. Giefst man nun in diese Lösung selbst sehr verdünnte Phosphorsäure oder phosphatische Säure, so entsteht eine rothe Flüssigkeit gleich derjenigen, die man erhält, wenn salzsaures gelöstes und phosphorsäurehaltiges Manganoxydul mit Ozon geschüttelt wird.

Ein Gemisch von Chlorwasser und der Lösung eines Manganoxydulsalzes in verdünnter phosphatischer Säure bleibt in der Dunkelheit farblos; wird aber dasselbe der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so erscheint es in kurzer Zeit lichtroth gefärbt. Eine tiefrothe Flüssigkeit läfst sich aber auf diese Weise nicht erhalten, was sich leicht aus dem Umstande begreift, dafs das Sonnenlicht ziemlich stark entfärbend auf ein Gemisch von Phosphorsäure und Uebermangansäure einwirkt. Es wird daher die unter dem Einflusse des Lichts von Chlor erzeugte Uebermangansäure durch Besonnung beinahe wieder eben so schnell zerstört als gebildet.

Ein Gemisch von Bromwasser, Phosphorsäure und einer

Digitized by Google

Manganoxydulsalzlösung liefert im Sonnenlicht ziemlich rasch eine rothgefärbte Flüssigkeit.

5) Fügt man zur Lösung eines Manganoxydulsalzes in verdünnter Phosphorsäure oder phosphatischer Säure geschlemmtes Bleisuperoxyd, so entsteht sofort beim Schütteln eine colombinrothe Flüssigkeit, in ihren Eigenschaften übereinstimmend mit derjenigen, welche unter denselben Umständen mit Hülfe des Ozons erhalten wird.

Dafs auch die in den voranstehenden Paragraphen gemachten Angaben zwischen Ozon, Chlor, Brom und Bleisuperoxyd eine schlagende Analogie begründen, sieht man ohne Mühe.

IX. *Neuere Versuche über die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft;*
von C. F. Schoenbein.

Da erfahrungsgemäfs immer Ozon sich erzeugt, wenn Sauerstoff oder atmosphärische Luft elektrisirt wird, und es eben so gewifs ist, dafs in unserer Atmosphäre unaufhörlich elektrische Entladungen stattfinden, so müssen in derselben auch fortwährend Spuren von Ozon vorhanden seyn. Und dafs dem wirklich so sey, suchte ich schon vor Jahren durch die Thatsache zu beweisen, dafs Stärkekleister, vermischt mit Jodkalium, welches völlig frei von jodsaurem Kali oder Kaliumsuperoxyd ist, in freier Luft sich bläut, während der gleiche Kleister in eingeschlossener feuchter Luft, sollte sie auch stark kohlensäurehaltig seyn, vollkommen farblos bleibt. Der Kohlensäure und dem Sauerstoff darf deshalb die Zersetzung nicht zugeschrieben werden, welche das Jodkalium in freier Luft erleidet.

Da die in der atmosphärischen Luft stattfindenden elektrischen Ausgleichungen bald stärker, bald schwächer sind, so mufs auch der Ozongehalt der Atmosphäre zu verschie-

Digitized by Google

denen Zeiten verschieden stark seyn, mufs also Jodkaliumkleister, der Einwirkung frei circulirender Luft ausgesetzt, in gleichgrofsen, aber verschiedenen Zeiten ungleich stark sich bläuen. Seit vielen Monaten beobachte ich täglich die Einwirkung der freien Luft auf Jodkaliumkleister, und während dieses beträchtlichen Zeitraums habe ich mich auf das Genügendste überzeugt, dafs diese Einwirkung zu verschiedenen Zeiten auffallend verschieden stark ist. Der Ort meiner Beobachtungen ist der Hofraum des hiesigen Museums, in welchem die Luft so ziemlich frei sich bewegen kann. Der Kleister wird auf Streifen weifsen Filtrirpapiers gestrichen und an Stellen aufgehangen, zu welchen die Luft ungehinderten Zutritt hat. Manchmal erscheint ein solcher Streifen nach mehrstündiger Aussetzung schon so stark gebläut, als er es zu anderen Zeiten unter sonst möglich gleichen örtlichen Umständen in eben so viel Tagen nicht wird, und ich habe zu wiederholtenmalen beobachtet, dafs bei Schneefällen oder an regnichten gewitterhaften Tagen die Bläuung am raschesten stattfindet.

Seit ich das merkwürdige Verhalten des Ozons zu den Manganoxydulsalzen kenne, habe ich vielfältige Beobachtungen mit Papierstreifen angestellt, die mit gelöstem Mangansulphat getränkt worden waren. Als Ergebnifs derselben hat sich herausgestellt, dafs solche Streifen, eingeschlossen in mit gewöhnlicher Luft gefüllten Flaschen, weifs bleiben, ob man die letzteren im Dunkeln halte oder in das Sonnenlicht stelle, ob die eingeschlossene Luft trocken oder feucht sey. Eben so verhält es sich mit Streifen, die in wohl verschlossenen Zimmern aufgehangen werden. Streifen aber, frei strömender Luft ausgesetzt, bräunen sich nach und nach ganz so, wie in künstlich ozonisirter Luft, nur natürlich viel langsamer. Ich besitze Streifen, die nach achttägiger Aussetzung schon merklich stark gebräunt erscheinen.

Schliefst man durch einen Stöpsel die eine Hälfte eines mangansulphathaltigen Papierstreifens in eine mit gewöhnlicher Luft gefüllte Flasche ein, und läfst man die andere Hälfte heraus ragen, das Ganze frei circulirender Luft aussetzend, so wird die

Digitized by Google

erstere Hälfte völlig weifs bleiben, die letztere aber nach und nach sich bräunen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen der eingeschlossene Theil eines mit Jodkaliumkleister behafteten Streifens in seinem farblosen Zustand verharrt, während der in die freie Luft ragende Theil sich bläut. Hängt man das mangansulphathaltige Papier so auf, dafs die eine Seite desselben vom Winde mehr getroffen wird, als die andere, so bemerkt man an jener auch eine stärkere Bräunung als an dieser. Ganz so verhalten sich auch die mit Jodkaliumkleister behafteten Streifen, und beifügen will ich noch, dafs das mit Mangansulphat präparirte Papier in eben demselben Verhältnifs rasch sich bräunt, in welchem der Kleister sich bläut. Kaum wird es aber nöthig seyn, ausdrücklich zu erwähnen, dafs an letzterem unter sonst gleichen Umständen die Bläuung viel früher wahrgenommen wird, als die Bräunung am ersteren. Dafs das in freier Luft gebräunte Mangansulphatpapier durch schweflichte Säure gerade so entfärbt wird, wie solches, das durch chemisches, Volta'sches und elektrisches Ozon gebräunt worden, ist ebenfalls eine von selbst verstandene Sache.

Da nun weder reiner Sauerstoff, nach dessen Gemeng mit Stickstoff und Kohlensäure Jod aus dem Jodkalium, oder Mangansuperoxyd aus dem Mangansulphat u. s. w. abscheiden kann, diefs aber wohl das chemische, Volta'sche und elektrische Ozon zu thun vermögen, so schreibe ich auch die in freier Luft vor sich gehende Bräunung des mit Mangansulphat behafteten Papiers, wie die Bläuung des feuchten Jodkaliumkleisters der Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre zu, welches Ozon in Folge der in ihr stattfindenden elektrischen Ausgleichungen gebildet wird. Bei der ununterbrochenen Fortdauer dieser elektrischen Vorgänge müfsten im Laufe einer langen Zeit merkliche Mengen Ozons in der Luft sich anhäufen, würde dasselbe nicht fortwährend entfernt durch die grofsen Massen oxydirbarer, die Erdoberfläche bedeckender Substanzen, zu denen vor allen die organischen Materien gehören, welche nach meinen Versuchen das Ozon rasch zerstören.

Zum

Digitized by Google

Zum Schlusse sey es mir gestattet noch eine Bemerkung beizufügen, welche vielleicht einiges Interesse für Aerzte und Physiologen haben dürfte. Nach meinen an mir selbst gemachten und in neuester Zeit wiederholten Versuchen verursacht das Einathmen ozonisirter Luft katarrhalische Affectionen, ähnlich denen, die durch das Chlor oder Brom veranlafst werden. Diese Thatsache liefs mich schon lange vermuthen, dafs das Einathmen grofser Mengen freier atmosphärischer Luft, die den Jodkaliumkleister merklich stark bläut, Schnupfen, Katarrhe und dergleichen nach sich ziehen könnte. Im Laufe des verflossenen Winters und heurigen Frühjahres stellten mein Freund, Hr. Prof. Jung, und ich Vergleichungen an zwischen dem Auftreten katarrhalischer Erscheinungen und der Bläuung des Jodkaliumkleisters durch freie Luft. Hr. Jung zeichnete die Tage auf, welche sich durch die Häufigkeit katarrhalischer Erkrankungen auszeichneten, und ich diejenigen, an welchen meine Papierstreifen rasch gebläut wurden. Bei der Vergleichung unserer Beobachtungen konnten wir nicht umhin, ein auffallendes Zusammentreffen beider Erscheinungsreihen zu bemerken: Meinen stark bläuenden Tagen folgten auffallende Schnupfen- und Katarrhtage. Wünschenswerth wäre es, wenn auch anderwärts ähnliche Beobachtungen und Vergleichungen angestellt würden; denn nur auf diesem Wege vermögen wir zur völligen Gewifsheit zu gelangen, ob bei den erwähnten Erscheinungen die gleiche Ursache zu Grunde liege.

Basel, im Junius 1847.

Digitized by Google

X. *Das Ozon als Reagens für Mangan; von C, F. Schoenbein.*

Ich habe neulich in diesen Annalen gezeigt, dafs die Manganoxydulsalze, seyen sie in Wasser gelöst oder befinden sie sich im festen Zustande, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zersetzt werden, indem deren Basis in Form von Mangansuperoxydhydrat sich ausscheidet und gleichzeitig natürlich auch die Säure in Freiheit gesetzt wird. Wie nun dieses merkwürdige Verhalten dazu benutzt werden kann, die Anwesenheit kleiner Mengen Ozons in Sauerstoffgas, atmosphärischer Luft u. s. w. mit Leichtigkeit zu ermitteln, dadurch, dafs man mangansulfathaltige Papierstreifen in das zu prüfende Gas hängt, und aus der eintretenden Bräunung derselben auf das Vorhandenseyn des Ozons schliefst, so kann natürlich auch umgekehrt letzteres als Reagens für Manganoxydulsalze dienen. — So weit meine Versuche gehen, giebt es aufser dem basisch essigsauren Blei keine anderen Salze, aus welchen das Ozon ein Superoxyd abzuscheiden vermöchte, und ich habe mich überzeugt, dafs jenes so kräftig oxydirende Agens namentlich nicht auf die Kobalt- und Nickelsalze irgendwie einwirkt. Will man nun sehen, ob eine Salzlösung ozonhaltig sey, so tränkt man mit ihr einen Streifen Filtrirpapiers und hängt diesen noch feucht oder trocken in stark ozonisirter Luft auf. Je nach der Reichhaltigkeit der Lösung an Mangan wird unter den angegebenen Umständen besagter Streifen rascher oder langsamer, und mehr oder weniger stark sich bräunen, und diese Bräunung durch gasförmige schweflichte Säure sich augenblicklich zerstören lassen. Von der Empfindlichkeit des Reagens mögen folgende Angaben einen Begriff gewähren. 200 Theile Zinkvitriol mit einem Theil krystallisirten Zinksulfats wurden in 2000 Theilen Wassers gelöst und damit Papierstreifen getränkt. Führt man letztere im nassen Zustand in ozonisirte Luft ein, so bemerkte

Digitized by Google

man an ihnen nach zwölf Minuten eine deutliche Bräunung, und an trocknen Streifen schon nach fünf Minuten. Enthielt die Lösung auf 1000 Theile Zinkvitriols einen Theil Mangansulfats, und waren beide Salze in 10000 Th. Wassers gelöst, so wurde die Anwesenheit des letzteren noch deutlich durch Bräunung des Papiers angezeigt, nur mufste dasselbe in diesem Falle etwas länger in der Ozonatmosphäre verweilen. Es ist eine selbst verstandene Sache, dafs die zu prüfende Flüssigkeit in etwas concentrirtem Zustande angewendet werden mufs, da bei zu grofser Verdünnung derselben leicht zu wenig Mangansalz vorhanden seyn könnte, als dafs der getränkte Papierstreifen noch merklich gebräunt würde.

Da, wie schon bemerkt, das Ozon aus keinem Salze, den Bleiessig ausgenommen, ein Superoxyd ausscheidet, und namentlich auf die Nickel- und Kobaltsalze wirkungslos ist, so könnte dasselbe vielleicht in manchen Fällen zu dem analytischen Zwecke angewendet werden, das Mangan in Form von Superoxydhydrat von anderen basischen Metalloxyden, insbesondere aber von denen des Nickels und Kobalts zu trennen; obwohl nicht in Abrede zu stellen ist, dafs ein solches Verfahren etwas langwierig wäre. Man müfste zu diesem Behufe eine manganhaltige Lösung so lange mit stark ozonisirter Luft schütteln, bis sich kein Superoxyd aus der Flüssigkeit mehr abscheide. Ich habe neulich in diesen Annalen auch der Thatsache erwähnt, dafs Lösungen von Manganoxydulsalzen mit Chlorwasser vermischt und der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, unter Abscheidung von Mangansuperoxyd, ebenfalls ziemlich rasch zersetzt werden. Diese Wirkungsweise macht es möglich, mit Hülfe des Chlors das Mangan leicht von gewissen anderen Metallen, und namentlich auch vom Nickel und Kobalt zu trennen, in sofern nach meinen Erfahrungen die Salze der letztgenannten Basen vom Chlor auch unter Lichteinflufs nicht afficirt werden. Löst man 1000 Theile Zinkvitriols und einen Theil krystallisirten Mangansulfats in 10000 Theilen Wassers auf, und vermischt man diese Flüssigkeit

mit etwa ihrem Drittel Chlorwassers, so wird aus einem solchen Gemisch im Sonnenlicht bald die Ausscheidung des Mangansuperoxydhydrats beginnen und hiedurch die Flüssigkeit getrübt werden. Beifügen will ich noch, daſs nach mehrtägiger Insolation kein Mangan mehr in der erwähnten Lösung nachgewiesen werden konnte. Es scheint demnach, als ob sich das Chlor zur Abtrennung des Mangans von manchen Metallen mit Bequemlichkeit benutzen lasse.

Basel, im September 1847.

XI. *Ueber die Bläue des Eises in hohen Gebirgsregionen; von G. Osann*

Einem Jeden, der die Alpen besucht hat, ist die schöne blaue Farbe, welche die Spalten der Glätscher zeigen, hinlänglich bekannt, eben so, daſs unser gewöhnliches Fluſseis nichts Aehnliches der Art zeigt. In Beziehung auf diese Farbe habe ich nun in der Mitte des Septembers dieses Jahres eine Beobachtung gemacht, welche mir ganz bemerkenswerth erscheint. — Ich befand mich um diese Zeit in Tyrol, und hatte das Glück bei einem ganz wolkenfreien Himmel das Wormser Joch zu besteigen. Es ist dieſs die höchste jetzt fahrbare Straſse, 8900′ über dem Meer. Ein Paar Tage vorher hatte es tüchtig geschneit, und der Schnee lag mehrere Fuſs hoch auf dem Joch. Der Himmel über mir war mehr schwärzlich als dunkelblau. Ich machte mit meinem Stock, dessen unteres Ende ungefähr $\frac{3}{4}''$ Durchmesser hatte, ein horizontales Loch in den Schnee von beiläufig 2′ Länge. Als ich in dasselbe sah, erschien der Hintergrund des Loches eben so blau gefärbt, wie die Spalten der Glätscher. Dieselbe Beobachtung machte mein Reisegefährte, ein Kaufmann aus Hamburg. — Hiernach sollte man meinen, daſs die Beschaffenheit der Luft in diesen hohen Regionen Einfluſs auf die Färbung dieses Eises habe.

Würzburg, den 8. Oct. 1847.

Digitized by Google

XII. *Bemerkungen über das specifische Gewicht des Samarskits (Uranotantals); von Heinr. Rose.*

Einige Zeit nachdem ich meine Bemerkungen über die Ilmensäure des Hrn. Hermann bekannt gemacht hatte [1]), in welchen ich zeigte, dafs dieselbe mit etwas Wolframsäure verunreinigte Niobsäure sey, erschien von demselben eine neue Abhandlung über das Ilmenium [2]), in welcher er mehrere Eigenschaften der wichtigsten Verbindungen des angeblich neuen Metalls beschreibt. Hr. Hermann konnte bei Bekanntmachung seiner Abhandlung noch nicht die meinige kennen. Da ich in derselben ausführlich darauf aufmerksam gemacht habe, dafs die Unterschiede, welche zwischen der Niobsäure, und der Ilmensäure stattfinden, von einem kleinen Gehalte von Wolframsäure in letzterer herrühren, so scheint es mir nicht nöthig noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen. In der That lassen sich alle Verschiedenheiten, die Hr. Hermann in seiner neusten Abhandlung von der Ilmensäure, verglichen mit der Niobsäure, angiebt, höchst genügend erklären, wenn in letzterer eine geringe Menge von Wolframsäure angenommen wird. Hr. Hermann wird sich auch selbst von der Gegenwart derselben in der Ilmensäure überzeugen können, wenn er eine nicht zu geringe Menge der aus dem Yttroilmenit dargestellten Säure, auf die bekannte Weise mit Kohle gemengt, in einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, erst in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt, um die atmosphärische Luft aus dem Apparate zu vertreiben, und sodann in Chlorgas. Es wird sich dann aufser dem weifsen Niobchlorid auch rothes Wolframchlorid bilden, das, weil es flüchtiger als ersteres ist, durch eine gelinde Hitze von demselben abgetrieben werden kann.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 71, S. 517.

2) Journ. für practische Chemie, Bd. 40, S. 457.

Hr. Hermann beschreibt das Chlorilmenium als schwefelgelbe Prismen. Aber die gelbe Farbe ist dem Chlorid des Niobs nicht eigenthümlich, wie dem Pelop- und Tantalchlorid, wohl aber kann es dieselbe erhalten, wenn es durch eine geringe Menge von rothem Wolframchlorid tingirt wird, das aber auf die beschriebene Weise von ihm verflüchtigt werden kann.

Hr. Hermann scheint den sogenannten Yttroilmenit für verschieden von dem Samarskit (Uranotantal) zu halten, und stützt sich auf eine briefliche Mittheilung, die er von mir über die Zusammensetzung des letzteren erhalten hat. Diese Mittheilung betraf die Untersuchungen, die Hr. Wornum in meinem Laboratorium über das Mineral angestellt hatte. Ich hatte aber in dem Briefe bemerkt, dafs diese Untersuchungen sich nicht zur öffentlichen Mittheilung eigneten, indem sie unter sich nicht gut übereinstimmten, da die richtige Methode der Trennung der verschiedenen Bestandtheile von einander, namentlich der Yttererde vom Uranoxyd, noch nicht aufgefunden worden war.

Da indessen Hr. Hermann einige kleine Stückchen seines Yttroilmenits an meinen Bruder gesandt hatte, so konnte man sich von der Identität des Yttroilmenits und des Samarskits vollkommen überzeugen.

Nur in einem Punkte weichen hinsichtlich dieses Minerals die Angaben des Hrn. Hermann wesentlich von den meinigen ab; es ist diefs in dem specifischen Gewichte. Aber diese Verschiedenheit der Angaben beruht auf einer sehr merkwürdigen Eigenschaft des Minerals, die besonders in physikalischer Hinsicht sehr hervorgehoben zu werden verdient.

Das specifische Gewicht bei den verschiedenen Stücken des Samarskits weicht etwas von einander ab, wie diefs auch bei den ihm ähnlichen Mineralien, Gadolinit, Tschefkinit u. s. w., der Fall zu seyn scheint [1]). Bei den Stükken, die nicht mit Columbi verwachsen waren, und wel-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 59, S. 481.

che eine Niobsäure lieferten, die keine Pelopsäure enthielt, war nach den Wägungen von meinem Bruder, von mir und von Hrn. Wornum das spec. Gewicht 5,625, 5,617 und 5,6142. Stücke, die mir später übersandt wurden, hatten, nach Hrn. v. Peretz, das spec. Gewicht 5,68, und bei einer vor Kurzem angestellten Wägung fand ich dasselbe sogar noch höher, nämlich 5,717.

Bei dem Gadolinit ist der Unterschied in dem spec. Gewicht noch gröfser; es schwankt bei dem von Ytterby zwischen 4,097 bis 4,226, als Resultat von mehr als 30 Versuchen. Ich habe ferner darauf aufmerksam gemacht, dafs verschiedene Bruchstücke des Gadolinits von einem und demselben gröfseren Stücke schon ein verschiedenes spec. Gewicht zeigen.

Ganz im Widerspruch mit den angeführten Angaben über das spec. Gewicht des Samarskits stehen die des Hrn. Hermann über das des Yttroilmenits. Nach ihm ist dasselbe bei drei verschiedenen Proben 5,398; 5,430 und 5,450. Der Unterschied seiner Angaben von den oben angeführten ist so bedeutend, dafs man ihn nicht von den Schwankungen herleiten kann, die zwischen dem spec. Gewichte der verschiedenen Stücke stattfinden mögen.

Der Samarskit zeigt beim Erhitzen eine auffallende Lichterscheinung, wie das der Gadolinit, der Orthit, der Tschefkinit und andere Mineralien zeigen. Alle diese Mineralien verlieren durch Erhitzen und nach der Erscheinung des Erglühens die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden zu können. — Auch der Samarskit ist im ungeglühten Zustand durch Chlorwasserstoffsäure, obgleich schwer, aufschliefsbar; aber auch er verliert diese Eigenschaft, nachdem er geglüht worden ist.

Das spec. Gewicht ist bei den Mineralien, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, nach dem Glühen weit bedeutender, als im ungeglühten Zustand, wenn auch durch's Glühen kein Unterschied oder fast kein Unterschied hinsichtlich des absoluten Gewichts hervorgebracht wird. Scheerer zeigte diefs beim Gadolinit, Orthit und Allanit von Nor-

wegen [1]). Beim Gadolinit von Ytterby fand ich, daſs während der Glühverlust nur zwischen 0,38 und 0,43 Procent beträgt, das spec. Gewicht des ungeglühten und des geglühten Minerals sich wie 4,097 zu 4,287 und wie 4,226 zu 4,456 verhält [2]). Beim Tschefkinit ist das spec. Gewicht des ungeglühten Minerals zwischen 4,508 und 4,5296; das des geglühten hingegen 4,615, und wenn er geschmolzen ist, wodurch er krystallinisch wird, 4,717 [3]).

Bei dem Samarskit findet aber hinsichtlich des spec. Gewichts im ungeglühten und geglühten Zustande gerade das Umgekehrte statt. Er erhält nach dem Glühen, und nachdem die Lichterscheinung sich gezeigt hat, ein höheres spec. Gewicht als er zuvor hatte, ein Umstand, worauf ich schon vor längerer Zeit aufmerksam gemacht habe [4]).

Bei meinen früheren Versuchen erhielt ich folgende Resultate. Das angewandte Mineral im ungeglühten Zustande hatte das spec. Gewicht 5,617. Durch's Erhitzen decrepitirt es sehr heftig, so daſs es nicht möglich war, mit Genauigkeit den Glühverlust zu bestimmen und zugleich die Lichterscheinung bemerken zu können. In zwei Versuchen betrug derselbe 0,44 und 1,02 Proc., aber diese Angabe ist gewiſs ungenau, und man kann mit Bestimmtheit annehmen, daſs derselbe bei weitem geringer ist. Das spec. Gewicht des geglühten Minerals im gepulverten Zustande fand ich in drei verschiedenen Versuchen 5,485; 5,407 und 5,3736.

Später habe ich diese Resultate bestätigt. Die angewandten Stücke des ungeglühten Minerals hatten das spec. Gewicht 5,715; nach dem Glühen und nachdem die Lichterscheinung sich gezeigt hatte, war das spec. Gewicht als Pulver 5,3735.

Durch das Glühen erleidet dieſs Mineral keine Verän-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 51, S. 493.

2) Ebendaselbst, Bd. 59, S. 481.

3) Ebendaselbst, Bd. 62, S. 591.

4) Ebendaselbst, Bd. 52, S. 591.

derung in der Farbe, wenn es beim Ausschlufs der Luft geschieht. Beim Zutritt der Luft werden die obersten Stücke während der Lichterscheinung etwas hellbräunlich.

Da Hr. Hermann die Meinung geäufsert hat, dafs das von mir untersuchte Mineral vielleicht ein anderes sey, als sein Yttroilmenit, so untersuchte ich das spec. Gewicht der kleinen Quantität des Yttroilmenits, welche er an meinen Bruder gesandt hatte. Das Gewicht der ausgesuchten Stükken betrug noch nicht 3 Grammen. Ich fand das spec. Gewicht im ungeglühten Zustand 5,703; das des geglühten und gepulverten Minerals aber 5,454.

Man sieht hieraus, dafs die Angaben des Hrn. Hermann über das spec. Gewicht des Samarskits richtig sind, sich aber auf das Mineral im geglühten Zustand beziehen.

Es ist so wahrscheinlich anzunehmen, dafs wenn ein Körper durch's Glühen in einen isomerischen Zustand übergeht, während er dabei eine Lichterscheinung zeigt, die Ursache der letzteren aus dem Unterschiede in der specifischen Wärme im ungeglühten und geglühten Zustand herrühre. Es ist mir in der That geglückt, nach mehreren fruchtlosen Versuchen zu finden, dafs die Lichterscheinung, welche der Gadolinit und das vermittelst Ammoniak gefällte Chromoxyd zeigen, mit einer plötzlichen Freiwerdung von Wärme begleitet ist [1]). Es schien mir nun wichtig zu untersuchen, ob eine ähnliche plötzliche Wärmeentwicklung auch beim Erhitzen des Samarskits während der Lichterscheinung bemerkt werden kann, da bei diesem Minerale durch's Glühen keine Contraction, sondern eine Dilatation des Volumens stattfindet.

Ich wandte zu diesen Versuchen denselben Apparat an, den ich früher beim Gadolinit und beim Chromoxyd benutzt hatte. Ich glühte das Mineral in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, die mit einer langen, engen Thermometerröhre luftdicht in Verbindung gebracht worden war, welche am Ende gebogen, in eine Flüssigkeit tauchte. Während das Mineral in

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 59, S. 479.

Digitized by Google

der Glasröhre durch's Erhitzen zum gleichförmigen Glühen gebracht wurde entwich gleichmäfsig ein Theil der durch's Erhitzen ausgedehnten Luft durch die Flüssigkeit. So wie beim Gadolinit und beim Chromoxyd die Lichterscheinung sich zeigte, wurde die Luftentwicklung plötzlich bedeutend stärker; nach Beendigung der Lichterscheinung wurde sie so gleichförmig, wie vor derselben. Beim Samarskit konnte aber, als die Lichterscheinung erschien, keine bedeutendere Luftentwicklung wahrgenommen werden; sie blieb eben so gleichförmig, wie vor und nach derselben.

So wichtig mir das Resultat dieses Versuchs zu seyn scheint, so mufs ich doch bemerken, dafs ich denselben zwar mit aller Sorgfalt angestellt habe, indessen doch nur Quantitäten von 3 bis 4 Grammen dazu anwenden konnte. In den Versuchen mit Gadolinit und Chromoxyd habe ich wohl zehnfach gröfsere Mengen benutzen können. Es wäre daher wohl wünschenswerth, dafs Chemiker, die gröfsere Mengen des Minerals zu ihrer Verfügung haben, mit diesen den Versuch wiederholen möchten.

Wenn sich aber die beschriebenen Versuche bestätigen sollten, so scheint dadurch eine Vermuthung, welche ich vor längerer Zeit geäufsert habe [1]), etwas an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen. Wenn Körper aus einer Modification in eine andere isomere übergehen, und dadurch in ihren Eigenschaften sich mehr oder weniger wesentlich verändern, so kann dieser Uebergang entweder mit einer Wärmeentwicklung, oder mit einer Wärme- und Lichtentwicklung, oder nur mit einer Lichtentwicklung verbunden seyn, wenn es überhaupt streng erwiesen ist, dafs eine Lichtentwicklung ohne gleichzeitige Wärmeentwicklung stattfinden kann. In dem ersten Fall, und auch in dem zweiten Fall kann dabei eine Contraction, im dritten Fall eine Dilatation des Volumens stattfinden. Auch die Lichterscheinungen bei der Krystallisation gewisser Substanzen, wenn dieselben aus dem glasartigen in den krystallinischen Zustand übergehen, gehören zu dem dritten Fall; und nach den Un-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 52, S. 599.

Digitized by Google

tersuchungen von Guibourt zeigt die glasartige arsenichte Säure ein höheres spec. Gewicht als die porcellanartige oder krystallisirte. Wenn also glasartige arsenichte Säure aus ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure unter Lichterscheinung krystallisirt, wobei ich keine Wärmeentwicklung bemerken konnte, so scheint diese Erscheinung der Lichterscheinung beim Glühen des Samarskits analog zu seyn. — Die Lichterscheinung also, welche bei dem Uebergang einer Substanz in einen andern isomerischen Zustand wahrgenommen wird, kann gleichsam ein Aequivalent für die Wärmeentwicklung seyn, die bei ähnlichen Gelegenheiten sich zeigt, und während bei letzterer eine Contraction stattfindet, nimmt man bei ersterer eine Dilatation wahr.

Hr. Hermann hat die Ilmensäure, aufser in dem Yttroilmenit, auch in dem *Pyrochlor* von Miask gefunden. Ich habe zwar dieses Mineral nicht selbst untersucht, aber Hr. Wöhler, der dasselbe analysirt hat, schickte mir die aus demselben dargestellte Säure. Ich fand, dafs dieselbe vorzugsweise aus Niobsäure besteht, gemengt mit etwas Wolfram- und Pelopsäure, und einer nicht ganz unbeträchtlichen Menge von Titansäure.

XIII. *Analyse des Braunauer Meteoreisens; von A. Duflos und N. W. Fischer.*

---

1) Behandlung mit Salpetersäure.

5,16 Gramm von der Meteormasse, welche mittelst einer gehärteten Feile von der ganzen Masse abgefeilt worden waren, wurden in einer Kochflasche, welche mit einem Gasableitungsrohr versehen war, dessen äufserer Schenkel unter Wasser ausmündete, mit einem Ueberschufs reiner Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung behandelt, und die Flüssigkeit bei mäfsiger Wärme bis zur Trockne verdunstet.

Digitized by Google

Das vorgeschlagene Wasser reagirte auf *Chlor*.

Der Rückstand im Kölbchen wurde mit Aetzammoniak wiederholt ausgekocht und filtrirt. Das bläulich gefärbte Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert, darauf mit salpetersaurer Silber- und Barytauflösung geprüft.

Das erste Reagens gab *Chlor*, das zweite Schwefelsäure, und somit *Schwefel* zu erkennen.

Nachdem mit Chlorwasserstoffsäure das überschüssige Silber und mit verdünnter Schwefelsäure der überschüssige Baryt ausgefällt worden war, wurde das Filtrat von Neuem mit Aetzammoniak alkalisch gemacht und Schwefelwasserstoffgas dazu geleitet. Der entstandene schwarze Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht, das Filtrat von Neuem mit Salpetersäure angesäuert, durch Verdunsten concentrirt, filtrirt und zuerst mit kaustischem, dann mit kleesaurem Ammoniak versetzt.

Es entstand eine weifse Trübung, welche durch Essigsäure nicht verschwand, daher Kalk und folglich *Calcium*.

Die von kleesaurem Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt.

Es entstand nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag, daher Magnesia, folglich *Magnesium*.

Der von Ammoniak nicht gelöste Antheil der zur Trockne verdunsteten salpetersauren Auflösung (Eisenoxyd) wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch es bis auf einige unbedeutende weifse Flocken sich löste.

Dieser höchst unbedeutende Rückstand war Kieselsäure, folglich *Silicium*.

Die chlorwasserstoffsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt versetzt und kalt damit digerirt. Nach 24 Stunden wurde das abgeschiedene Eisenoxyd abfiltrirt, der Baryt im Filtrat mit Schwefelsäure ausgefällt abermals filtrirt, das Filtrat mit Aetzammoniak übersättigt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entstand ein schwarzer Niederschlag, welcher auf dasselbe Filter, worauf bereits der erste Niederschlag gesammelt worden war, gebracht und sorgfältig mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüfst wurde. Dieser

Digitized by Google

Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Aetzkalilösung versetzt.

Es entstand ein apfelgrüner Niederschlag. *Nickeloxydhydrat*, folglich *Nickel*.

Dieses Nickeloxydhydrat ausgesüfst, getrocknet und geglüht, betrug, von den in Arbeit genommenen 5,16 Gramm, 0,364. Da beim Wiederauflösen in Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt und aus der Lösung mit salpetrigsaurem Kali ein gelber Niederschlag gebildet wurde, so enthält das Nickeloxyd Kobalt. Es wurde daher von Neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung mit salpetrigsaurem Kali im Ueberschufs versetzt, der dadurch gebildete Niederschlag — ein aus salpetrigsaurem Kali und Kobaltoxyd bestehendes Doppelsalz — abfiltrirt und das Filtrat abermals mit Aetzkali gefällt [1]). Dieser Niederschlag, getrocknet und geglüht, wog 0,329 Grm. = 0,2589 *Nickel*. Aus dem gelben Kobaltniederschlag wurden 0,0348 Kobaltoxyd = 0,0273 *Kobalt* erhalten.

1) Indem wir durch die Chlorentwicklung beim Auflösen in Salzsäure die Gegenwart von Kobalt erkannten, und zur Scheidung desselben vom Nickel schreiten wollten, erinnerte ich mich einer vor langer Zeit (1830) gemachten Beobachtung, nach welcher salpetrichtsaures Kali das Kobalt aus der Auflösung als ein gelbes unlösliches Pulver — ein Doppelsalz — niederschlägt. Da ich nun bei einer näheren Untersuchung fand, dafs diese Reaction des salpetrichtsauren Kalis vollkommen dazu sich eignet, um Kobalt von Nickel vollständig zu trennen, so wandten wir dieses Verfahren bei unserer Untersuchung an. Dieses Verfahren zeichnet sich sowohl durch seine Einfachheit als Leichtigkeit vor allen anderen aus, indem es einzig und allein darin besteht, dafs man zu der salpeter- oder salzsauren Auflösung beider Metalle eine gesättigte Auflösung von salpetrigsaurem Kali im Ueberschufs setzt, wodurch sofort oder nach einiger Zeit — je nach der Concentration der Auflösungen — der gröfste Theil des Kobalts gefällt wird. Um vollends jede Spur abzuscheiden, wird die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft, und der Rückstand in Wasser, mit etwas Aetzammoniak versetzt, aufgelöst. Das Kobalt bleibt dann als gelbes Pulver ungelöst. Ueber das Nähere dieser Scheidung, die Natur dieses Doppelsalzes, so wie über salpetrigsaure Salze überhaupt in der Folge. *F.*

Digitized by Google

2) Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure.

2 Grm. wurden mit einem Uebermaafs von mäfsig verdünnter Salzsäure ohne Anwendung von Wärme digerirt, bis keine Einwirkung mehr wahrgenommen wurde. Es blieben einige wenige schwarze Flocken ungelöst, welche durch Abgiefsen der Auflösung von Wasser, Absetzenlassen und Abgiefsen von dem Aufgelösten getrennt, endlich auf Platinblech gebracht, darauf eingetrocknet und bis zum Glühen erhitzt wurden. Als das Blech glühte, war ein schnelles Verglimmen (folglich Kohlenstoff) sichtbar, und ein äufserst geringer grauer Rückstand (Kieselsäure) auf dem Blech zurückgeblieben.

Die salzsaure Lösung wurde mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert und lose bedeckt an einen warmen Ort 24 Stunden lang gestellt. Nach dieser Zeit hatte sich eine geringe Menge eines schmutzig bräunlichweifsen Niederschlags auf dem Boden des Gefäfses angesammelt. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag auf ein Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser, wozu ein wenig Salzsäure gesetzt war, ausgesüfst, und endlich auf dem Filter selbst mit Ammoniumsulfhydrat behandelt, wodurch er mit Hinterlassung eines geringen schwärzlichbraunen Rückstands aufgelöst wurde. Letzterer wurde auf demselben Filter mit etwas mäfsig verdünnter erwärmter Salpetersäure übergossen, die salpetersaure Flüssigkeit in einem Uhrglase bei gelinder Wärme eingetrocknet, der Rückstand hierauf mit Aetzammoniak versetzt, ein Tropfen aufgelöstes Blutlaugensalz zugefügt und das Ganze sich selbst überlassen. Nach mehreren Stunden trat eine sehr deutlich wahrnehmbare Abscheidung von Kupfereisencyanür ein, folglich *Kupfer* [1]).

1) Unter allen Reagentien für Kupfer habe ich das Kaliumeisencyanür, in der angegebenen Art angewandt, als das empfindlichste und sicherste gefunden, wodurch die geringsten Spuren in der Auflösung der verschiedensten Metallsalze zu entdecken sind. Die Auflösung, in welcher man Spuren von Kupfer vermuthet, wird nämlich mit Aetzammoniak versetzt und mit einer geringen Menge Kaliumeisencyanürlösung versetzt. Un-

Digitized by Google

Die geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit wurde eingetrocknet, der Rückstand mit Soda gemengt und ein Theil der Mischung auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt. Die Entwicklung eines knoblauchartigen Geruchs war unzweideutig wahrnehmbar, folglich Arsenik.

Von der Eisenoxydullösung wurde behufs der quantitativen Bestimmung des Eisens ein Theil, welcher 0,217 Grm. der Substanz entsprechend war, durch Salpetersäure oxydirt, darauf stark verdünnt und tropfenweise in einem Uebermaafse von siedender Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Das Eisenoxydhydrat wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es wog 0,285 Grm. Dieses giebt für 5,16 Grm. des Meteoreisens 6,773 Oxyd, = 4,7411 metallisches Eisen. Eine zweite gleiche Portion von der Eisenoxydulauflösung wurde oxydirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt. Der gesammelte ausgesüfste und geglühte Niederschlag wog 0,285, also eben so viel wie im vorhergehenden Versuche.

3) Behandlung mit Alkalien.

1 Grm. von der gefeilten Substanz wurde mit dem Fünffachen eines Gemisches aus gleichen Theilen reinen salpetersauren Kalis und kohlensauren Natrums gemengt und in einem silbernen Tiegel einige Zeit im glühenden Flufs erhalten. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser gekocht, die Abkochung filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wodurch es sich gelb färbte. Schweflige Säure brachte darin keine grüne Färbung hervor. Es wurde mit Ammoniak übersättigt, wodurch keine Trübung eintrat, darauf Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und das Gemisch in einem verschlossenen Gefäfse hingestellt. Nach mehreren Tagen hatten sich einige wenige bräunliche Flokken abgelagert. Sie wurden durch Abgiefsen und Filtriren

mittelbar ist natürlich keine Reaction wahrzunehmen, aber in dem Grade als in dem offenstehenden Gefäfse das Ammoniak sich verflüchtigt, stellt sich die Röthung der Flüssigkeit und später auch die Abscheidung des Kupfereisencyanürs an den Wänden des Gefäfses ein. *F.*

von der Flüssigkeit getrennt, darauf in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung mit etwas Soda eingetrocknet und in der Löthrohrflamme auf Platindraht erhitzt. Die Probe färbte sich blaugrün, folglich *Mangan.*

Die klare abfiltrirte Flüssigkeit wurde von Neuem mit Schwefelsäure übersättigt, bis auf die Hälfte verdunstet, abermals filtrirt, und das Filtrat mittelst einer ammoniakalischen Bittersalzlösung auf Phosphorsäure geprüft — es fand auch nach längerer Zeit keine Fällung statt.

Aus allem diesen geht hervor, dafs das Meteoreisen von Braunau in seiner qualitativen und quantitativen Zusammensetzung die gröfste Aehnlichkeit mit dem von Bohumiliz besitzt. Seine Bestandtheile sind, wie aus dem vorhergehenden hervorgeht, in 100 Theilen:

Eisen	91,882
Nickel	5,517
Kobalt	0,529
Kupfer, Mangan, Arsenik, Calcium, Magnesium, Silicium, Kohlenstoff, Chlor, Schwefel	2,072
	100,000. [1]

XIV.

1) Seit der Anstellung dieser Analyse hat sich noch die merkwürdige Thatsache ergeben, dafs das Braunauer Meteoreisen nicht durchweg homogen ist, sondern Knollen von *Schwefeleisen* (worin — der Schles. Zeit. vom 14. Oct. zufolge — Hr. Prof. Fischer auch Kohle, Phosphor und Chrom gefunden) eingeschlossen enthält. Man verdankt diese Thatsache zunächst der Liberalität des Hrn. Prälaten Dr. Rotter, Abt der Benedictiner Abtei zu Braunau, welcher bereitwilligst gestattete von der zu Hauptmannsdorf gefallenen Masse Stücke für verschiedene Breslauer Institute, für Hrn. v. Humboldt und für die Berliner Mineralien-Sammlung abzusägen. Das letztere, recht bedeutende Stück enthält auch einen solchen Einschlufs. (*P.*)

Digitized by Google

XIV. *Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins, so wie einiger anderen Oxyde der edlen Metalle auf galvanischem Wege;*
von Dr. Hittorf aus Bonn.

Nachdem Berzelius der Ansicht von De la Rive über die Natur des Ozons beigetreten, lenkt Schoenbein [1]) die Aufmerksamkeit wieder auf die verschiedenen Umstände, unter denen der Sauerstoff am kräftigsten oxydirend aufzutreten pflegt. Mit Recht hebt er das Verhalten der Superoxyde hervor, deren zweites Sauerstoffatom als eines der stärksten Oxydationsmittel bekannt ist. Vor allen dürfte hier an die Superoxyde der Alkalien zu erinnern seyn, welche wohl jedes Metall anzugreifen im Stande sind. Seit ihrer Entdeckung durch Gay-Lussac und Thénard sind sie vielleicht nicht mehr zur Untersuchung gezogen worden, und dadurch etwas in Vergessenheit gerathen.

Ein sehr bequemes Mittel, dieselben zu erhalten und ihre Einwirkung auf die Metalle zu studiren, besitzen wir in der galvanischen Kette. Zersetzen wir nämlich die Sauerstoffsalze der Alkalien in geschmolzenem Zustande, so wird der negative Pol, aus welchem Metall er bestehen mag, sehr heftig angegriffen. Meine Beobachtungen erstrecken sich auf die leichtflüssigen Salze, auf die salpetersauren und chlorsauren, so wie auf die Hydrate der Alkalien. Dieselben erfordern im geschmolzenen Zustande keinen stärkeren Strom zur Zerlegung, als in wäſsriger Lösung. Schon zwei gewöhnliche kleine Grove'sche Elemente reichen hin, um die zu beschreibenden Erscheinungen hervorzurufen. Wendet man ein einziges an, so ist die Zersetzung, der Polarisung der Elektroden wegen, sehr schwach. In der Regel benutzte ich, um die Wirkung zu verstärken, drei bis fünf Elemente. Das Salz befand sich in einem Porcel-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 71, S. 517.

Digitized by Google

lan- oder Silbertiegel über der Berzelius'schen Lampe im Flusse. Die Elektroden endlich waren dünne Streifen der verschiedenen Metalle.

Ich beginne mit dem Verhalten, welches die salpetersauren Salze während der Zersetzung zeigen. Wird der positive Pol von Platin gewählt, so entwickelt sich daran der Sauerstoff in großsen Blasen, und zugleich zeigen sich die gelben Dämpfe der salpetrigen Säure. Am negativen Pol findet keine Gasentwicklung statt. Am heftigsten von den edlen Metallen wird das Platin hier oxydirt. Von der Platte fliefst im Kali-Salpeter fortwährend eine tiefblaue Flüssigkeit ab; sie geht sogleich, wie sie die Streifen verläfst, in ein gelbes und grünes Oxyd über, welche beide, mit einander gemengt, im Salpeter suspendirt bleiben. Nach dem Erkalten zieht das Salz Feuchtigkeit an, und das grüne Oxyd verwandelt sich in das gelbe. Im salpetersauren Natron, in welchem die Oxydation weit schwächer stattfindet, erscheint die blaue Farbe heller und schöner, und gleicht ganz dem Berlinerblau. Aus diesem Oxyde entsteht hier nun das gelbbraune. Man darf bei diesem Versuche die Temperatur des geschmolzenen Salzes nicht zu hoch halten; am besten ist diejenige, bei der das Salz eben vollkommen flüssig geworden. In der Hitze, in welcher der Salpeter schon Sauerstoff abgiebt, beobachtet man sowohl im Kali- als Natron-Salpeter, an der Platte wie im Salze nur das gelbbraune Oxyd.

Ist der negative Pol von Gold, so entsteht im Kali-Salpeter in hoher Temperatur eine grüne Flüssigkeit, welche aber nur an dem Streifen zu bemerken ist. Sobald sie abfliefst, ist sie reducirt; braunes Gold bleibt im Salze verbreitet. Diese grüne Oxydationsstufe bildet sich nicht in niederer Temperatur und im salpetersauren Natron. Es entsteht hier das schwarzviolette Oxyd, welches theilweise unzersetzt bleibt. Auffallenderweise haftet dasselbe sehr fest an den Wänden des Porcellantiegels, läfst sich nicht abwischen und widersteht dort der Zersetzung in der höchsten Temperatur, welche die Lampe giebt. Es färbt das

Digitized by Google

Innere des Tiegels violett; die Stellen, auf denen eine sehr dünne Schicht liegt, erscheinen roth.

Das Silber bildet als Kathode das schwarze Oxyd, welches sich in niederer Temperatur im Salpeter erhält, in höherer aber reducirt wird.

Die seltneren edlen Metalle standen mir nicht zu Gebot; ohne Zweifel werden sie ebenfalls oxydirt werden. Die unedlen Metalle bilden die gewöhnlichen Oxyde. Nur des Eisens will ich Erwähnung thun, da man vielleicht eine andere Oxydationsstufe unter diesen Umständen erwarten könnte. Es entsteht das gelbe Eisenoxyd ($\dddot{F}e$) in grofser Menge. Unterwirft man das salpetersaure Natron der Zersetzung bei einer Temperatur, die möglichst niedrig ist, bei der also das Salz eben schmilzt, so erscheinen an der negativen Platte kleine gelbe Lichtfünkchen. Dieselben werden bedeutend gröfser und zahlreicher, wenn man den Streifen nur so weit eintaucht, dafs er die Oberfläche eben berührt. Es ist das Natrium, das sich einige Augenblicke metallisch erhalten kann und an der Luft verbrennt. Der eingetauchte Theil bedeckt sich in dieser Temperatur mit einer weifsen Kruste von Natron.

Im salpetersauren Kali tritt das Kalium nicht unter diesen Umständen auf; dagegen erschienen im chlorsauren Kali am negativen Pole die Lichtpünktchen. Dasselbe zeigt sonst das ganz analoge Verhalten, taugt aber weniger dazu, jene Oxyde zu bekommen. Auch die Hydrate der Alkalien eignen sich nicht zu diesen Versuchen. An der Kathode findet in derselben eine fortdauernde Verbrennung des sich ausscheidenden Kaliums und Natriums statt. Die Platte wird nur an der Stelle oxydirt, welche die Oberfläche des geschmolzenen Salzes berührt. Hier findet sich nämlich nach einiger Zeit ein tiefer Einschnitt, ja der ganze eingetauchte Theil löst sich hier ab, wenn man den Strom lange genug durchleitet. Durch die Hitze werden die gebildeten Oxyde des Goldes und Silbers sogleich reducirt; vom Platin findet man das gelbbraune Oxyd. In möglichst niedriger Temperatur bleibt das Kalium einige Augenblicke metallisch;

es breitet sich wie Quecksilber über die Oberfläche des Salzes aus und verbrennt dann mit rother Flamme.

Am besten beobachtet man überhaupt die Oxydation, wenn man die negative Platte in der Flüssigkeit hebt und senkt, oder sie nur so weit eintaucht, dafs sie dieselbe eben berührt. Zieht man den Streifen rasch aus der Flüssigkeit, so findet man ihn mit einer schön gelbrothen Schicht bedeckt, die besonders deutlich beim Silber auftritt. Sie nimmt aber sogleich die beschriebenen Farben an, indem sie das Metall oxydirt. Es ist diefs das Superoxyd des Alkalimetalles; seine Bildung bedingt eben die Oxydation der negativen Platte.

Die Zersetzung der Salze entspricht ganz der Theorie, welche Daniell gegeben. Durch den galvanischen Strom wird das salpetersaure Salz so zerlegt, dafs die Säure und der Sauerstoff der Basis am positiven, das Metall am negativen Pole abgesondert wird. Erstere zerfällt dort in Sauerstoff und salpetrige Säure. Das Alkalimetall kommt ebenfalls in der Regel nicht zum Vorschein; es oxydirt sich sogleich auf Kosten des unzersetzten Salpeters bis zum Superoxyd. Das Salz zeigt, nachdem es der Zersetzung einige Zeit unterworfen, stark alkalische Reaction; mit Säure übergossen, entwickelt es Stickoxydgas, enthält also freies und salpetrigsaures Alkali. In den Hydraten entsteht aus dem Metall im Innern der Flüssigkeit nur Kali oder Natron; an der Oberfläche dagegen verbrennt dasselbe bis zum Superoxyd. Daher kann die Oxydation der Platte auch nur an dieser Stelle stattfinden.

Wenngleich die negative Platte sehr rasch aufgefressen wird, so ist es doch unmöglich eines der Oxyde der edlen Metalle, das gelbbraune des Platins ausgenommen, zur Analyse zu erhalten, da jene Veränderungen auf diesem Wege nicht zu vermeiden sind. Die blaue Platinverbindung erhält sich zuweilen beim raschen Herausziehen als dünne Schicht auf der Platte; gewöhnlich geht sie aber noch während des Erkaltens in das gelbbraune Oxyd über. Die Beständigkeit des violetten Goldoxyds an den Tiegelwänden ist interessant für die Bildung des Rubinglases.

Digitized by Google

Die Oxydation, welche Platin, Gold und Silber im geschmolzenen Kalihydrat stets erleiden, beruht bekanntlich ebenfalls auf der Bildung des Superoxyds. Am Multiplicator verhalten sich die drei Metalle so, daſs Silber am negativsten ist; dann folgt Gold und endlich Platin. Erhält man daher Kalihydrat in einem Silbertiegel einige Minuten im Schmelzen, und tauche dann einen Goldstreifen hinein, so wird derselbe ganz hübsch versilbert.

XV. *Ein neues Gasometer; von Wallmark.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus der *Oefversigt af Kongl. Vetensk. Acad. Förhandl.*, 1847, *Jun.* 9.)

Das vom Hrn. Verf. erfundene und der K. Academie vorgezeigte Gasometer hat folgende Einrichtung.

A (Taf. V, Fig. 6, 7, 8) ist ein auf Stellschrauben ruhender Träger von Guſseisen. Derselbe besteht aus einem Dreifuſs mit den darin sitzenden Stellschrauben, ferner einer aufrechten Säule und zu oberst einer runden dicken Scheibe (Bricke). Scheibe und Säule haben einen durchbohrten Schacht a_1, und die Scheibe besitzt nahe an ihrem Umfang eine tiefe, nach unten etwas erweiterte Nuthe a_2 (Fig. 8), worin der Glascylinder *B* eingekittet ist [1]).

In den nach oben gekehrten Boden dieses Cylinders sind drei Löcher gebohrt. Im mittelsten und gröſsten derselben sitzt eingekittet die Glasröhre *C* [2]), die an beiden

1) Der Kitt, dessen ich mich zu diesem Apparat bediente, besteht aus 8 Gewichtsthl. klaren Kolophoniums und 2 Th. weiſsen Wachses, die zusammengeschmolzen, und denen nun 4 Th. geschlämmten Eisenoxyds, und endlich, ohne weitere Erhitzung, 1 Th. venetianischen Terpenthins eingemengt wurden. Dieser Kitt ist zu dergleichen Behufe vortrefflich, aber ein damit gekitteter Apparat darf nicht starker Sonnenhitze oder einer anderen entsprechenden Wärme ausgesetzt werden.

2) In dem vorgezeigten Apparat hat diese Glasröhre $17^{mm},0$ inneren und $19^{mm},0$ äuſseren Durchmesser.

Enden offen ist und mit dem unteren etwa 5^{mm} über der obersten Ebene des eisernen Fuſses bleibt. Diese Röhre ist auf zwei gegenüberstehenden Seiten in Millimeter getheilt, und durch eingewogenes Quecksilber genau calibrirt. Das Resultat dieser Calibrirung ist in eine Tafel gebracht, welche die Höhe des Quecksilbers in der Röhre für jedes Kubikcentimeter angiebt. Die Enden der Röhre sind den gegenüberliegenden Gradstrichen genau parallel. In einem anderen Loche desselben Bodens befindet sich eingekittet ein rechtwinklich gebogenes Stahlrohr *D* (Fig. 6, 9, 10). Dieses trägt an seinem äuſseren Ende einen Stahlhahn *d*, dessen Zapfen in der Axe von zwei unter sich winkelrechten und einander treffenden Löchern durchbohrt ist; ferner trägt es ein horizontales Rohr d_1 und ein verticales d_2, wodurch man nach Belieben eine Gemeinschaft herstellen kann zwischen dem Inneren des Glascylinders und dem verticalen Rohr d_2, sobald der Hahn die Stellung α hat, oder zwischen diesem Rohr und dem horizontalen d_1, wenn man den Hahn in die Stellung β dreht. In jeder andern ist der Hahn geschlossen. Endlich ist in dem dritten und kleinsten Loche des Cylinders ein empfindliches und auf dem Glasstiel getheiltes Thermometer eingekittet [1]).

1) Theils um eine vollkommene Dichtheit zu erhalten, theils um bei Füllung des Apparats mit Quecksilber alle Luft durch den Hahn *D* auszutreiben, theils weil das Thermometer nicht die Schmelztemperatur des Kittes ertrug, geschahen diese Kittungen auf folgende Weise: Nachdem die Röhre *C* mit umgebundenen Faden und Wachs an seine Stelle eingesetzt und am unteren Ende mit Kork befestigt worden, so daſs es seine Lage nicht verändern konnte, wurden die anderen Löcher im Boden durch Holzstifte, welche noch ein Stück weiter als durch den Boden gingen, verschlossen. Der Cylinder wurde nun in geneigte Stellung gebracht, der Kitt eingethan und durch vorsichtige Erwärmung geschmolzen; vermöge der Neigung kam er nun in dickeren Lagen zu dem Thermometer. Während der Erstarrung des Kitts wurden die Holzstifte ausgezogen. In das eine Loch wurde nun mit Kitt der Hahn eingesetzt, und dessen Mündung bis weiteres mit einem dazu geformten Messingpfropfen mit langem Stiel verschlossen. Endlich ward auch das Thermometer eingesetzt, darauf wurden alle Undichtheiten durch einen an einem Ende erwärmten Metallstab fernerweitig verkittet, und das ganze Kittgewölbe in ebener Aufsteigung bis zur Hahnmündung gebildet.

Digitized by Google

Im oberen Theil der Säule des Eisenfuſses befindet sich ein horizontales Loch mit Schraubenmutter, worin ein hohler Stahlzapfen G (Fig. 6, 7, 11) festgeschraubt ist. Derselbe hat querdurch ein Loch g_1, welches mittelst eines längs der Axe gehenden Kanals g_2 mit dem Schachte communicirt; auch hat er eine ausgedrehte Rinne g_3, und auf ihm steckt ein Stahlstück, welches mit der Handhabe h_1 gedreht werden kann und bei jeder beliebigen Stellung eine Gemeinschaft der Röhre h_2 mit dem Schachte a_1 gestattet. In die Röhre h_2 ist ein Glasrohr eingekittet, an das obere Ende dieses ein Stahlhahn K, und an letzteren wiederum ein kleiner Glastrichter L [1]). O ist ein zugleich mit dem Thermometer eingekitteter Eisendraht, welcher, indem er durch einen kleinen Knopf o gegen die innere Glaswand federt, Festigkeit bekommt, und bei etwas verschiedener Höhe in zwei dünne Spitzen o_1 und o_2 ausläuft; a_3 sind zwei Löcher zum Reinigen des Apparats, welche durch Schrauben P verschlossen werden, und a_4 ist ein Loch zum Abzapfen, welches durch Schraube N verschlossen wird. Auf Tafel V haben die Figuren 6, 7, 8, 9, 12 ein Viertel der wahren Gröſse und Fig. 10, 11, 13 die volle Gröſse. Der vorgezeigte Apparat erfordert etwa 650 C.C. oder 21 schwed Pfund Quecksilber zum Füllen, und gestattet wenigstens 450 C.C. Gas zu messen.

Füllung des Apparats mit Quecksilber. Der Hahn d wird in die Stellung α gebracht und auch K geöffnet. Darauf gieſst man in den Trichter L Quecksilber [2]), welches demnach zuerst den Schacht a_1 anfüllt. Wenn der Apparat zuvor leer ist, thut man wohl, etwas Quecksilber durch den Abzugskanal a_4 abflieſsen zu lassen, um sicher zu seyn, daſs keine Luft darin bleibe. Um zu verhindern, daſs Luft

1) Die Idee des Gebrauchs einer winkelrecht gebogenen Röhre zum Herauslassen vom Wasser oder Quecksilber bei Gasversuchen gehört bekanntlich Mohr (Pogg. Ann., Bd. 59, S. 139).

2) Der Verf. bedient sich als Quecksilberbehälter eines Glascylinders mit einem Loch im Boden, worin ein Hahn mit Pfeife eingesetzt ist. Dieser Behälter steht auf einem Dreifuſs neben dem Apparat.

Digitized by Google

durch die Röhre *J* eindringe, neigt man diese, bis Quecksilber herausfliefst, verschliefst nun den Hahn *K*, stellt die Röhre dann senkrecht, und öffnet hierauf den Hahn *K* beim Eingiefsen nicht eher als bis sich Quecksilber im Trichter befindet. Bei fortgesetztem Zugiefsen steigt das Quecksilber in den Cylinder *B* und in die Röhre *C*, bis es durch den Hahn *d* und durch das Loch d_2 auszufliefsen beginnt; dann schliefst man den Hahn *d* und schafft das in der kleinen Röhre d_2 befindliche Quecksilber fort. Die Höhe des Quecksilbers in der Röhre *C* wird abgelesen, nachdem deren oberes ebengeschliffenes Ende mittelst der Stellschrauben des Apparats und mittelst einer auf dieses Ende gesetzten Dosenlibelle horizontal gestellt ist. Diese Einstellung ist bei allen Ablesungen am Rohre *C* nothwendig. Bei sehr genauen Bestimmungen wird die Temperatur des Quecksilbers aufgezeichnet.

Gas in den Apparat zu bringen und zu messen. Man schraubt die Stahlröhre *E* auf, wie Fig. 10 zeigt, und setzt sie in luftdichte Verbindung mit der Röhre, durch welche das Gas in das Gasometer gebracht werden soll; hierauf wird der Hahn *d* in die Stellung *α* zurückgedreht. Die gebogene Glasröhre *M* (Fig. 7) pafst man mit einem ihrer Enden, um welches ein Faden gewickelt ist, in den Hals des Trichters *L*, bringt die Röhre *I* mit der Handhabe *H* in eine geneigte Lage und öffnet den Hahn *K*; dann rinnt Quecksilber aus und saugt Gas in den Apparat. Nach beendigter Einsaugung verschliefst man den Hahn *K*, nimmt die Röhre *M* fort, stellt *I* wieder vertical, und läfst nun Quecksilber ein- oder austreten, bis das Quecksilber in der Röhre *C* und in dem Cylinder *B* in gleicher Höhe steht, worauf man den Stand des Quecksilbers in der graduirten Röhre *C*, die Temperatur des Gases und den Barometerstand beobachtet. Durch Messung des ausgeflossenen Quecksilbervolums, wenn man davon dasjenige abzieht, welches sich, nach der zuvor erwähnten Calibrirungstabelle, in der Röhre über dem gegenwärtigen Niveau befand, erhält man das Volum des Gases, welches nun auf 0° und den mittleren Ba-

rometerstand reducirt werden kann. Auch kann man das Quecksilber in der Röhre höher stehen lassen, und auf diese Weise so viele controlirende Versuche machen wie man will. Macht man wenigstens drei Beobachtungen bei verschiedenen Druckhöhen, so bekommt man sowohl den Barometerstand als das Volum des Gases bei dem mittleren Barometerstand, obwohl nicht so genau wie mit Hülfe eines guten Barometers. Durch Wiederfüllung des Apparats mit dem gemessenen Quecksilber, während das Gas herausgelassen wird, hat man die schärfste Controle für die Richtigkeit der Messung des Quecksilbers. Natürlicherweise kann das Volum auch bestimmt werden, wenn Luft oder ein anderes indifferentes Gas zuvor im Apparate war, aber obiges Verfahren mufs befolgt werden, wenn man das Gas, wenigstens sehr nahe, ungemengt haben will. Wie das Gas ganz unvermengt erhalten werden könne, wird sich weiterhin zeigen.

Die Messung des Quecksilbers geschieht in einem Maafse, dessen Volum zu diesem Zweck durch Einwägung von Wasser oder Quecksilber bei einer gewissen Temperatur genau bestimmt worden ist. Hr. W. bedient sich dazu zweier Flaschen mit ab- und ebengeschliffenen Hälsen (von denen die eine $100^{ccm},96$ und die andere $26^{ccm},71$ fafst), so wie einer Röhre, die $5^{ccm},0$ fafst (alles bei $+15°$ C.) und durch eingewägtes Quecksilber in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt ist, so dafs man 0,01 C.C. sicher abliest. Nachdem ein solches Maafs mit Quecksilber gefüllt worden, wird es von Luftblasen befreit (mittelst eines Eisendrahts an dessen Ende ein kleines Stück Fell winkelrecht gegen den Eisendraht befestigt ist), dann wieder gehäuft angefüllt und mit einem darauf gelegten ebenen Glasstück abgestrichen.

Zur *qualitativen* oder *quantitativen Untersuchung eines Gemenges von Gasen*, von denen eins oder mehre sich absorbiren lassen, bringt man, nachdem das Volum des Gemenges wie oben bestimmt worden ist, einen gebogenen Eisendraht hinein (Fig. 12) [1]), an dessen kürzeren Schenkel

1) Bunsen und Playfair schreiben in ihrem „Bericht über die aus Eisen-

eine Art Korb von Stahlfedern befestigt ist, der einen kleinen Cylinder von dem absorbirenden Körper enthält [1]). Dieser Apparat wird in der Röhre *C* hinabgeschoben, bis er den Boden des Schachts erreicht, dann horizontal geführt, damit der absorbirende Körper seitlich der Unterkante der Röhre komme, und nun heraufgezogen, damit Letzterer in das Gas gelange. Während der Absorption wird Quecksilber nach Maafsgabe des Bedarfes abgelassen, und nach beendigter Absorption der absorbirende Körper herausgenommen. Das rückständige Volum wird auf schon genannte Weise bestimmt. Ist eine Detonation erforderlich, so kann man sie allmälig an geringen Portionen in einem kleinen Eudiometer bewerkstelligen, in welches man das Gas aus dem Gasometer durch eine mit d_2 communicirende Röhre leitet.

Als Beispiel der Anwendung des Apparats zu *organischen Elementar-Analysen, bei denen zugleich Stickstoff und Kohle zu bestimmen sind*, führt Hr. W. einen gemeinschaftlich von ihm und Hrn. L. Svanberg angestellten Versuch mit Schiefsbaumwolle an. Das Gasometer wurde bis 229^{mm},5 in der Röhre C. mit Quecksilber von 15°,6 gefüllt, der Hahn *d* in die Lage *β* gedreht und durch denselben geblasen, um ihn von darin gebliebenem Quecksilber zu be-

Hohöfen entwickelten Gase" (*Report of the British Assoc. for the advancem. of Scienc. f.* 1845) vor, den den Körper haltenden Eisendraht zu amalgamiren, und das aufserhalb des Gases befindliche Ende des Drahts in Quecksilber zu halten, um Adhäsion der Luft und Endosmose zu vermeiden. Diefs habe ich hier nicht beobachtet, weil der in dem Apparat angewandte Eisendraht winkelrecht gegen seine Länge grob angefeilt war, wodurch die feinen Kanäle, welche sich längs einem Drahte im Zieheisen bilden, fortgeschafft wurden; auch habe ich keinen Gastransport längs diesem Drahte bemerkt.

1) In einer zu diesem Zweck aus zwei Stücken gebildeten und inwendig verzinnten Form von Messing wurde Kalihydrat, so wie auch Chlorcalcium, die bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen worden, ausgegossen. In dieser Form kann auch das von Bunsen für (l. c.) als Aufsaugungsmittel für Schwefelsäure vorgeschriebene Kohlengemenge, das auch zur Absorption von Kohlenwasserstoff dienlich ist, zusammengepackt werden.

Digitized by Google

freien; dann wurde er geschlossen und die Röhre *E* aufgeschraubt. In die Verbrennungsröhre wurden $0^{gm},5208$ Schiefsbaumwolle mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer eingebracht, dann die Röhre fast luftleer gepumpt und zugeschmolzen. Die Verbrennungsröhre wurde an den äufsersten Spitzen der ausgezogenen Enden mit einer Feile geritzt, darauf mittelst Kautschuckröhren in Verbindung gesetzt: an einem Ende mit dem Apparat bei *E* und an dem andern mit einem Chlorcalciumrohr (doch mit einem eingeschalteten Hahn), welches an seinem anderen Ende mit einem Kohlensäuregas-Apparat in Verbindung stand, aus welchem die Luft ausgepumpt worden war. Nachdem die Spitzen der Verbrennungsröhre innerhalb der Kautschuckröhren abgebrochen worden, wurde Kohlensäuregas in die Verbrennungsröhre geleitet, und darauf der Hahn *d* wieder in die Lage β gedreht, so dafs das Kohlensäuregas durch die Röhre d_1 ausströmen mufste; letztere war mit einem in Wasser geleiteten Glasrohre verbunden, wodurch man die Schnelligkeit der Kohlensäureentwicklung beobachten und darnach mittelst eines Hahns am Kohlensäuregas-Apparat reguliren konnte. Nachdem man glaubte, das Kohlensäuregas sey hinreichend lange durchgestrichen, sperrte man die Gemeinschaft mit dem Chlorcalciumrohr ab und drehte den Hahn *d* in die Lage α. Nun bewerkstelligte man die Verbrennung und zapfte das Quecksilber ab, in dem Maafse als es durch das entwickelte Gemenge von Kohlensäure und Stickgas ersetzt wurde. Nach dem Schlufs der Verbrennung, welcher sich dadurch sehr scharf zu erkennen gab, dafs das Quecksilber in der Röhre *C* unbeweglich stand, wurde der Hahn *d* verschlossen und das Quecksilber in der Röhre auf gleiche Höhe mit dem im Glascylinder gebracht; diefs geschah bei $59^{mm},5$ als die Temperatur des Gases $+21^{\circ},8$ C. und der Barometerstand $769^{mm},02$ bei 0° war. Mittelst des Apparats Fig. 12 wurde mit Wasser angefeuchtetes Fliefspapier eingeführt, um das Gasgemenge mit Feuchtigkeit zu sättigen, falls das bei der Verbrennung entwickelte Wasser dazu nicht hinreichend gewesen seyn sollte; das Queck-

Digitized by Google

silber blieb aber unverrückt. Es waren nun $383^{ccm},93$ Quecksilber aus dem Gasometer genommen.

Als der Apparat voll Quecksilber war, stand dieses in der Röhre *C* bei $229^{mm},5$ und sie enthielt $48^{ccm},23$; nach der Verbrennung stand es bei $59^{mm},5$ und sie enthielt $12^{ccm},12$. Wird der Unterschied 36,11 von den obigen 383,93 abgezogen, bleiben $347^{ccm},82$ übrig, als Volum des mit Feuchtigkeit gesättigten Gasgemenges bei $+21^{\circ},8$ und $769^{mm},02$ Barometerstand. Wenn von diesem Barometerstand die Spannkraft des Wasserdampfs für letztere Temperatur oder $19^{mm},45$ abgezogen wird, bleiben $749^{mm},57$ für die Spannkraft des trocknen Gasgemenges, dessen Volum bei 0° und $760^{mm},0$ wird $= 347,82 \frac{749,57}{760} (1 - 0,00370 \times 21,8)$ [1] $= 315^{ccm},38$. Diefs ist nun das bei der Verbrennung der Schiefsbaumwolle gebildete Volum von Kohlensäure- und Stickgas plus demjenigen Theil des vor der Verbrennung die Zwischenräume der Verbrennungsröhre füllenden Kohlensäuregases, welchen die Hitze in das Gasometer trieb, minus der kleinen noch in derselben Röhre zurückgebliebenen Menge Stickgas.

Um die letzte Portion Stickgas in das Gasometer zu treiben, liefs man etwa $65^{ccm},0$ Kohlensäuregas aus dem Kohlensäure-Apparat durch die Verbrennungsröhre streichen und nebst dem letztgenannten Stickgas in das Gasometer treten; dann schlofs man den Hahn *d* und trennte das Verbrennungsrohr vom Gasometer ab. Nun wurde mittelst des Apparats Fig. 12 eine Stange Kalihydrat in das Gas gebracht, mufste aber ab und zu herausgezogen, vom kohlensauren Kali gereinigt und zur Beschleunigung der Absorption befeuchtet werden. In dem Maafse als die Absorption vorschritt, wurde Quecksilber nachgegossen. Nach beendigter Absorption und nachdem endlich noch zur vollen Trocknung des Gases ein Stück trocknes Kalihydrat in dasselbe gesteckt worden, wurde der Quecksilberstand

1) Die Ausdehnung des Kohlensäuregases für jeden Grad ist bekanntlich nach Regnault 0,003715, die der Luft 0,003663.

Digitized by Google

in der Röhre und dem Cylinder auf $159^{mm},7$ gebracht. Die Temperatur des Gases war jetzt $+15^{\circ},7$ und der Barometerstand $=762^{mm},83$ bei 0°.

Nun gab man dem Hahn *d* die Stellung *a* und füllte den Apparat mit $75^{ccm},86$ Quecksilber; es stand in der Röhre bei $229^{mm},8$. Das innere Volum der Röhre bei $229^{mm},8$ ist $48^{ccm},29$, und bei $159^{mm},7$ ist es $33^{ccm},40$. Zieht man den Unterschied $14^{ccm},89$ von obigen $75^{ccm},86$ ab, so erhält man das Volum des Stickgases $=60^{ccm},97$ oder reducirt auf 0° und

$$760^{mm}=60,97\ \frac{762,83}{760}(1-0,00366\times15,7)=57^{ccm},68$$ [1]).

Der leere Raum der Verbrennungsröhre vor Anfang der Verbrennung war mit Kohlensäuregas gefüllt, die ungefähr auf 15^{ccm} zu schätzen ist. Nach der Verbrennung, wenn man die Temperatur zu 500° annimmt, enthielt derselbe Zwischenraum nur $\frac{15}{1+0,0037\times500}=5^{ccm},3$ Kohlensäuregas bei 0°; der Unterschied $9^{ccm},7$ bestand aus Kohlensäure und Stickgas, wovon $\frac{315,38-57,68}{315,38}$ oder $7^{ccm},9$ Kohlensäure war, die aus dem Kohlensäure-Apparat gekommen. Das Volum der bei Verbrennung der Schiefsbaumwolle entwickelten Kohlensäure ist folglich nur $257,7-7,9=249^{ccm},8$ [2]).

Wäre die Verbrennungsröhre vor der Operation gewägt worden, erst mit Luft und dann luftleer, oder auch erst luftleer und dann mit Kohlensäuregas gefüllt, und wäre in Liebig's Ofen die gewöhnliche Temperatur mit einer ähnlichen Röhre, als Pyrometer angewandt, ein für alle Mal ungefähr ermittelt worden, so würde die Unsicherheit, die jetzt noch in der Bestimmung der Kohlensäure liegt, auf diese Weise wahrscheinlich auf eine sehr unbedeutende Menge reducirt worden seyn; allein es wurde hieran erst nach vollzogener Operation gedacht, da keine Zeit zur Wie-

1) $57^{ccm},68$ zu $1,2618=72^{mg},78$, was auf $520^{mg},8$ macht 13,98 Proc. Stickgas.

2) $249^{ccm},8$ Kohlensäuregas zu $1^{mg},9750$ wiegen $493^{mg},4$, wovon die Kohle beträgt 0,27304 oder $134^{mg},7$, was auf $520^{mg},8$ macht 25,87 Proc. Kohle.

Digitized by Google

derholung des Versuches übrig war. Der Stickstoff ist dagegen unabhängig von dem Volum der Verbrennungsröhre, angenommen das Kohlensäuregas habe die Verbrennungsröhre vollständig ausgewaschen.

Aufser seiner Eigenschaft als eigentliches Gasometer kann der Apparat auch benutzt werden als Messer der Spannkraft des Wasserdampfs, als Hygrometer, Barometer etc.

Es ist jedoch eine gröfsere Menge Versuche erforderlich, ehe man die Tauglichkeit des Apparats zu diesem physikalischen Behufe beurtheilen kann. Der Verf. hatte einige Versuche zu diesem Zweck begonnen; da er sie aber durch eine längere Reise unterbrechen mufste, so beschränkt er sich darauf die Art anzudeuten, wie das Gasometer zu solchen Anwendungen benutzt werden kann, hoffend, die Resultate seiner Untersuchungen künftig der Academie vorlegen zu können.

Zur *Messung der Spannkraft von Dämpfen* bei gewöhnlicher Temperatur der Luft wird trockne Luft in das Gasometer eingeschlossen, und das Quecksilber im Cylinder und in der Röhre *C* auf gleiche Höhe gebracht. Dann läfst man ein gebogenes Glasrohr mit capillarer Spitze, welches die auf ihren Dampf zu untersuchende Flüssigkeit enthält, in die Röhre hinab, so dafs die capillare Spitze seitwärts unter den Rand der Röhre zu stehen kommt, und schafft nun, entweder durch vorsichtiges Hineinblasen oder mittelst eines kleinen Druckkolbens im langen Schenkel der Röhre, die Flüssigkeit auf die Oberfläche des Quecksilbers im Cylinder, wo sie nun verdunstet, und ihr Dampf das Quecksilber in der Röhre *C* ein Stück hinaufdrückt, welches die Spannkraft des Dampfes für die vom Thermometer angezeigte Temperatur angiebt.

Eben so dient der Apparat als *Hygrometer*, und zwar auf zwei einander controlirende Weisen. 1) Wenn man in die in das Gasometer eingesogene und daselbst abgesperrte Luft von der Spannung der Atmosphäre eine Stange geschmolzenen Chlorcalciums bringt, nach vollendeter Austrocknung derselben das Chlorcalcium herausnimmt, und

Digitized by Google

Quecksilber einfüllt, bis die Oberflächen desselben wieder im Niveau stehen, so erhält man durch Rechnung die Spannkraft des Wasserdampfs. 2) Wenn man auf obgenannte Weise der abgesperrten Luft Wasser hinzugefügt, gelangt sie bald zum Maximo der Feuchtigkeit, woraus die gesuchte sich berechnen läfst, wenn die Temperatur bekannt ist. Bekannntlich ist Majocchi's Hygrometer [1]) auf dieses Princip gegründet, obwohl es zu diesem Behufe vielleicht nicht so scharf ist als der in Rede stehende Apparat.

In der Eigenschaft als *Barometer* stellt dieser Apparat mit den eingesetzten Spitzen c_1 und c_2 ungefähr dasselbe Instrument dar, wie August's und Kopp's Differentialbarometer [2]). Obwohl nicht so tragbar, ist er doch vielleicht vollständiger als jenes, theils dadurch, weil das Thermometer immer bei Compression der eintretenden Luft die Temperaturerhöhung angiebt, theils weil die Steigröhre *C* fast ohne Capillarität ist, theils auch endlich dadurch, dafs der Coëfficient für die abgelesenen Differential-Barometerhöhen für jede Spitze hier ohne Vergleich mit einem Barometer, nur durch Messung der Volume, bestimmt werden kann.

XVI. *Callan's Volta'sche Batterie.*

Im diefsjährigen Augustheft des *Philosoph. Magaz.* (*Ser. III, Vol. XXXI, p.* 81) hat Hr. N. J. Callan, Prof. der Physik am K. Collegium zu Maynooth in Irland, eine neue Volta'sche Combination beschrieben, die, namentlich zu technischem Behufe, alle Beachtung verdient, da sie äufserst kräftig ist und dabei sehr billig zu stehen kommt. Im Ganzen ist sie der bekannten Grove'schen nachgebildet, nur besteht das negative Metall, statt Platin, aus platinirtem Blei, und die dasselbe aufnehmende Flüssigkeit, welche natürlich

1) Poggend. Annal., Bd. 54, S. 148. — (Auch Regnault, Annal., Bd. 70, S. 530.)

2) Annalen, Bd. 40, S. 62 und Bd. 56, S. 513.

Digitized by Google

von der das amalgamirte Zink umgebenden Schwefelsäure durch einen porösen Thoncylinder getrennt wird, ist nicht reine Salpetersäure, sondern eine mit Schwefelsäure versetzte, am besten (wie Hr. C. sagt) ein Gemisch von 4 Gewichtsthl. concentrirter Schwefelsäure, 2 Th. Salpetersäure und 2 Th. gesättigter Salpeterlösung. Hr. C. hat diese Combination in ihren Wirkungen mit der Grove'schen verglichen, und findet, dafs sie dieser völlig gleich kommt, ja sie sogar noch etwas übertrifft.

Ich kann im Ganzen die Angabe des Hrn. C. nur bestätigen. Bei mehren Versuchen, bei denen ich platinirtes Blei, blankes und platinirtes Platin successive in ein Gemisch von 2 Gwthl. concentr. Schwefelsäure und 2 Th. Salpetersäure von 1,34 Dichte, in eins von 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, 2 Th. der genannten Salpetersäure und 2 Th. gesättigter Salpeterlösung, und in eins von 8 Th. concentrirter Schwefelsäure, 4 Th. jener Salpetersäure und 3 Th. Wasser stellte, erhielt ich, geringe Abweichungen übersehend, mit dem Blei dieselbe elektromotorische Kraft wie mit dem blanken und platinirten Platin, und dieselbe oder eher eine etwas höhere als mit Platin in reiner Salpetersäure von 1,34 Dichte. Auch zeigte der Strom, wenigstens während der Dauer mehrer Stunden, dieselbe Constanz wie der mit Platin. Dagegen habe ich von der Salpeterlösung keinen Vortheil gesehen (wie auch theoretisch zu erwarten stand), und ich vermuthe, dafs sie bei Hrn. C. nur als Verdünnungsmittel der Salpetersäure (deren Dichte er nicht angiebt) gewirkt habe, denn das erste der genannten drei Gemische giebt zwar eine hohe elektromotorische Kraft, aber wegen geringerer Leitungsfähigkeit nur einen relativ schwachen Strom, der, indem es Wasser aus der den Thontiegel umgebenden verdünnten Schwefelsäure aufnimmt, allmälig und stundenlang zunimmt, bis er endlich dem gleich wird, welchen das letzte jener drei Gemische liefert. Der Zusatz der concentrirten Schwefelsäure hat, aufser dem Vortheil, das Blei gegen den Angriff der Salpetersäure zu schützen (welches der Platinüberzug als lockeres Pulver nicht vermag), noch den recht schätzbaren, dafs er die Anwendung einer verdünnteren, sonst nicht mehr brauchbaren Salpetersäure gestattet. *P.*

1847. ANNALEN No. 12
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXII.

I. *Ueber die Auflösung der Gleichungen, auf welche man bei der Untersuchung der linearen Vertheilung galvanischer Ströme geführt wird;*
von G. Kirchhoff.

Ist ein System von n Drähten: $1, 2 \ldots n$ gegeben, welche auf eine beliebige Weise unter einander verbunden sind, und hat in einem jeden derselben eine beliebige elektromotorische Kraft ihren Sitz, so findet man zur Bestimmung der Intensitäten der Ströme, von welchen die Drähte durchflossen werden, $I_1, I_2 \ldots I_n$, die nöthige Anzahl linearer Gleichungen durch Benutzung der beiden folgenden Sätze [1]):

I. Wenn die Drähte $k_1, k_2, \ldots$ eine geschlossene Figur bilden, und w_k bezeichnet den Widerstand des Drahtes k, E_k die elektromotorische Kraft, die in demselben ihren Sitz hat, nach derselben Richtung positiv gerechnet als I_k, so ist, falls $I_{k1}, I_{k2}, \ldots$ alle nach *einer* Richtung als positiv gerechnet werden:

$$w_{k1} I_{k1} + w_{k2} I_{k2} + \ldots = E_{k1} + E_{k2} + \ldots$$

II. Wenn die Drähte $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ in einem Punkte zusammenstofsen, und $I_{\lambda 1}, I_{\lambda 2}, \ldots$ alle nach diesem Punkte zu als positiv gerechnet werden, so ist:

$$I_{\lambda 1} + I_{\lambda 2} + \ldots . = 0.$$

Ich will jetzt beweisen, dafs die Auflösungen der Gleichungen, welche man durch Anwendung dieser Sätze für $I_1, I_2 \ldots I_n$ erhält, vorausgesetzt, dafs das gegebene System von Drähten nicht in mehrere völlig von einander getrennte zerfällt, sich folgendermafsen allgemein angeben lassen:

Es sey m die Anzahl der vorhandenen Kreuzungspunkte, d. h. der Punkte, in denen zwei oder mehrere Drähte zusammenstofsen, und es sey $\mu = n - m + 1$, dann ist

1) Bd. 64, S. 513 dieser Annalen.

der gemeinschaftliche Nenner aller Gröfsen I die Summe derjenigen Combinationen von w_1, w_2, ... w_n zu je μ Elementen, $w_{k1} . w_{k2} \ldots . w_{k_\mu}$, welche die Eigenschaft haben, dafs nach Fortnahme der Drähte k_1, k_2, .. k_μ *keine* geschlossene Figur übrig bleibt,

und es ist der Zähler von I_λ die Summe derjenigen Combinationen von w_1, $w_2 \ldots w_n$ zu je $\mu - 1$ Elementen, $w_{k1} . w_{k2} \ldots . w_{k_{\mu-1}}$, welche die Eigenschaft haben, dafs nach Fortnahme von k_1, k_2, ... $k_{\mu-1}$, *eine* geschlossene Figur übrig bleibt, und dafs in dieser λ vorkommt; eine jede Combination multiplicirt mit der Summe der elektromotorischen Kräfte, welche sich auf der zugehörigen geschlossenen Figur befinden. Die elektromotorischen Kräfte sind hierbei in der Richtung als positiv zu rechnen, in der I_λ als positiv gerechnet ist.

Der leichteren Uebersicht wegen will ich den Beweis, den ich von diesem Satze gebe, in einzelne Abschnitte theilen.

1.

Es sey μ die Zahl, welche angiebt, wie viele Drähte man bei einem beliebigen Systeme *wenigstens* entfernen mufs, damit alle geschlossenen Figuren zerstört werden; dann ist μ auch die Anzahl der von einander unabhängigen Gleichungen, welche man durch Anwendung des Satzes I herleiten kann.

Es lassen sich nämlich μ Gleichungen, die von einander unabhängig sind, und aus denen eine jede, die aus dem Satze I folgt, abgeleitet werden kann, auf die folgende Weise aufstellen:

Es seyen 1, 2, ... $\mu - 1$, μ solche μ Drähte, nach deren Fortnahme keine geschlossene Figur übrig bleibt; nach Fortnahme von $\mu - 1$ derselben bleibt dann *eine* geschlossene Figur; auf die geschlossenen Figuren, welche der Reihe nach übrig bleiben, wenn man

$$\begin{array}{l} 2,\ 3,\ \ldots .\ \mu \\ 1,\ 3,\ \ldots .\ \mu \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ 1,\ 2,\ 3 \ldots \mu - 1 \end{array}$$

entfernt, wende man den Satz I an.

Digitized by Google

Von den auf diese Weise gebildeten μ Gleichungen kann keine eine Folge der übrigen seyn, weil eine jede eine Unbekannte enthält, welche in allen übrigen nicht vorkommt; die erste allein enthält I_1, die zweite I_2 u. s. f. Aus diesen Gleichungen läſst sich aber auch eine jede andere bilden, die mit Hülfe des Satzes I abgeleitet werden kann; denn eine Gleichung, die aus einer geschlossenen Figur folgt, welche sich aus mehreren zusammensetzen läſst, muſs aus den Gleichungen, die aus diesen folgen (durch Addition oder Subtraction), gebildet werden können; und, wie wir zeigen wollen, kann eine jede geschlossene Figur aus jenen μ Figuren zusammengesetzt werden. Die sämmtlichen geschlossenen Figuren nämlich des gegebenen Systems, welches wir durch S bezeichnen wollen, lassen sich eintheilen, in solche, in denen der Draht μ vorkommt, und in solche, die in dem Systeme S' enthalten sind, welches aus S entsteht, wenn der Draht μ entfernt wird. Nehmen wir an, daſs alle Figuren, welche der zweiten Klasse angehören, sich aus den $\mu - 1$ ersten jener μ Figuren zusammensetzen lassen, so sehen wir ein, daſs eine jede Figur des Systems S sich aus diesen μ zusammensetzen lassen muſs; denn eine beliebige Figur, in der der Draht μ vorkommt, läſst sich zusammensetzen aus einer bestimmten, in der μ vorkommt, und aus solchen, in denen μ nicht vorkommt. Die über das System S' gemachte Annahme läſst sich aber wieder auf eine ähnliche in Bezug auf S'' zurückführen, wenn S'' das System ist, welches aus S durch Entfernung von μ und $\mu - 1$ entsteht; nämlich auf die Annahme, daſs alle in S'' vorkommenden geschlossenen Figuren sich aus den $\mu - 2$ ersten jener μ zusammensetzen lassen. Durch Fortsetzung dieser Schluſsweise kommen wir endlich auf das System $S^{(\mu-1)}$; da dieses nur eine geschlossene Figur enthält, so ist die Richtigkeit der Annahme, welche wir in Bezug auf dieses machen müssen, um die Wahrheit unserer Behauptung einzusehen, von selbst klar.

2.

Da die Sätze I und II die zur Bestimmung von $I_1, I_2 \ldots I_n$

nöthige Anzahl von Gleichungen liefern müssen, so werden diese, nach dem, was wir eben bewiesen haben, die folgenden seyn:

$$\alpha_1^1 w_1 I_1 + \alpha_2^1 w_2 I_2 + \ldots + \alpha_n^1 w_n I_n = \alpha_1^1 E_1 + \alpha_2^1 E_2 + \ldots + \alpha_n^1 E_n$$

$$\alpha_1^2 w_1 I_1 + \alpha_2^2 w_2 I_2 + \ldots + \alpha_n^2 w_n I_n = \alpha_1^2 E_1 + \alpha_2^2 E_2 + \ldots + \alpha_n^2 E_n$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\alpha_1^\mu w_1 I_1 + \alpha_2^\mu w_2 I_2 + \ldots + \alpha_n^\mu w_n I_n = \alpha_1^\mu E_1 + \alpha_2^\mu E_2 + \ldots + \alpha_n^\mu E_n$$

$$\alpha_1^{\mu+1} I_1 + \alpha_2^{\mu+1} I_2 + \ldots + \alpha_n^{\mu+1} I_n = 0$$

$$\alpha_1^{\mu+2} I_1 + \alpha_2^{\mu+2} I_2 + \ldots + \alpha_n^{\mu+2} I_n = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\alpha_1^n I_1 + \alpha_2^n I_2 + \ldots + \alpha_n^n I_n = 0$$

wo die Gröfsen α theils $+1$, theils -1, theils 0 sind, und wo μ dieselbe Bedeutung als vorher hat.

Es geht hieraus hervor, dafs der gemeinschaftliche Nenner der Gröfsen I, d. h. die Determinante dieser Gleichungen, eine homogene Function des μten Grades von $w_1, w_2, \ldots w_n$ ist, welche ein jedes einzelne w nur linear und aufser den w's nur Zahlen enthält. Dieses Resultat können wir auch auf die folgende Weise aussprechen: der gemeinschaftliche Nenner der I's ist die Summe der Combinationen von $w_1, w_2 \ldots w_n$ zu je μ Elementen, eine jede Combination mit einem Zahlencoëfficienten multiplicirt. Eben so sieht man ein, dafs der Zähler eines jeden I die Summe der Combinationen von $w_1, w_2, \ldots w_n$ zu je $\mu - 1$ ist, eine jede Combination mit einer linearen homogenen Function der Gröfsen $E_1, E_2, \ldots E_n$ multiplicirt, deren Coëfficienten Zahlen sind.

3.

Zur Bestimmung der Zahlencoëfficienten des Nenners und der Zähler der Gröfsen I führt die Bemerkung, dafs

Digitized by Google

es einerlei ist, ob wir den Widerstand $w_x = \infty$ machen, oder ob wir den Draht x durchschneiden oder entfernen; dafs also die Ausdrücke der I's durch die Substitution $w_x = \infty$ in die Auflösungen derjenigen Gleichungen übergehen müssen, die wir durch Anwendung der Sätze I und II auf das System von Drähten erhalten, welches aus dem gegebenen entsteht, wenn wir den Draht x entfernen. I_x selbst mufs für $w_x = \infty$ verschwinden.

Wir wollen die Zähler und Nenner der I's durch $w_1 . w_2 \ldots w_{\mu-1}$ dividiren, und dann $w_1 = \infty, w_2 = \infty \ldots w_{\mu-1} = \infty$ setzen; dadurch gehe I_λ in (I_λ) über; bezeichnen wir dann die Function der E's, welche im Zähler von I_λ mit

$$w_{x1} . w_{x2} \ldots w_{x\mu-1}$$

multiplicirt ist, durch $\overset{\lambda}{A}_{x1, x2, \ldots x\mu-1}$ und den Coëfficienten von $w_{x1} . w_{x2} \ldots w_{x\mu}$ im Nenner durch $a_{x1, x2, \ldots x\mu}$, so haben wir:

$$(I_\lambda) = \frac{\overset{\lambda}{A}_{1, 2, \ldots \mu-1}}{a_{1, 2 \ldots \mu-1, \mu} . w_\mu + a_{1, 2 \ldots \mu-1, \mu+1} w_{\mu+1} + \ldots + a_{1, 2 \ldots \mu \; 1, n} w_n}$$

Der vorangeschickten Bemerkung zufolge ist, wenn λ unter $1, 2 \ldots \mu - 1$ vorkommt:

$$(I_\lambda) = 0,$$

und, wenn λ nicht unter $1, 2 \ldots \mu - 1$ vorkommt:

$$(I_\lambda) = I'_\lambda,$$

wo I'_λ die Intensität des Stromes bezeichnet, von dem der Draht λ durchflossen wird, wenn die Drähte $1, 2 \ldots \mu - 1$ entfernt sind.

Wir denken uns die Gleichungen aufgestellt, die sich durch Anwendung der Sätze I und II auf das übriggebliebene Drahtsystem zur Bestimmung von $I'_\mu, I'_{\mu+1}, \ldots I'_n$ ergeben. Der Satz I liefere hier μ' von einander unabhängige Gleichungen; dann ist der gemeinschaftliche Nenner der Gröfsen I' eine Function des μ'ten Grades von $w_\mu, w_{\mu+1}, \ldots w_n$, und die Zähler derselben sind Functionen des $\mu' - 1$ten Grades in Bezug auf dieselben Argumente. Wegen der Definition von μ ist μ' entweder $= 1$ oder > 1. Ist $\mu' > 1$, so müssen, damit die Gleichung

$(I_\lambda) = I'_\lambda$ bestehen kann, entweder Zähler und Nenner von I'_λ einen gemeinschaftlichen Factor des $\mu' - 1$ten Grades in Bezug auf w_μ, $w_{\mu+1}$ ... haben, oder es mufs $(I_\lambda) = 0$ und $I'_\lambda = 0$ seyn, oder endlich, es mufs (I_λ) die Form $\frac{0}{0}$ annehmen. Stellt sich eine der Gröfsen (I) unter der Form $\frac{0}{0}$ dar, so müssen alle unter derselben erscheinen, da sie einen gemeinschaftlichen Nenner haben, und keine ∞ werden darf. Soll dieser Fall nicht eintreten, so müssen bei einem jeden I' Nenner und Zähler einen gemeinschaftlichen Factor des $\mu' - 1$ten Grades haben; und zwar müssen diese Factoren bei allen Gröfsen I' dieselben seyn. Dieses ist aber unmöglich, wie man auf die folgende Weise zeigen kann.

Wir nehmen an, es gäbe einen Factor der bezeichneten Art, welcher die Gröfse $w_\varkappa$ enthalte; $\varkappa$ mufs dann ein Draht seyn, welcher in einer geschlossenen Figur liegt, weil im anderen Falle $w_\varkappa$ in den Gleichungen für I_μ, $I_{\mu''}$, ... gar nicht vorkommen könnte. Da die Zähler und der Nenner der Gröfsen I' linear in Bezug auf ein jedes w sind, so erhalten wir für diese durch Forthebung jenes Factors Ausdrücke, welche frei von $w_\varkappa$ sind. Substituiren wir dieselben in eine der Gleichungen, welche $w_\varkappa I'_\varkappa$ enthält, so wird diese eine identische; durch partielle Differentiation derselben nach $w_\varkappa$ erhalten wir:

$$I'_\varkappa = 0.$$

Diese Gleichung kann aber unmöglich immer gelten; sollte dieses der Fall seyn, so müfste sie auch richtig bleiben, wenn man beliebig viele der Gröfsen w ∞ setzt, d. h. wenn man beliebig viele der Drähte entfernt; entfernt man aber so viele Drähte, dafs nur *eine* geschlossene Figur übrig bleibt, in welcher $\varkappa$ liegt, so kann unmöglich $I'_\varkappa$ für beliebige Werthe der Gröfse E verschwinden.

Wir sehen hiernach ein, dafs, wenn $\mu' > 1$ ist, sich (I_μ), $(I_{\mu+1})$ ... (I_n) unter der Form $\frac{0}{0}$ darstellen müssen;

oder, da wir $(I_1)=0$, $(I_2)=0\,..\,(I_{\mu-1})=0$ gefunden haben, dafs, wenn nach Fortnahme der Drähte 1, 2, .. $\mu-1$ mehr als eine geschlossene Figur bleibt, das Product

$$w_1 . w_2 \ldots w_{\varkappa-1}$$

weder in einem Zähler noch in dem Nenner der Gröfsen I_1, I_2, ... I_n vorkommen kann.

4.

Jetzt wollen wir die Factoren zu bestimmen suchen, mit denen das Product $w_1 . w_2 \ldots w_{\mu-1}$ in den Zählern und in dem Nenner der I's multiplicirt vorkommt, wenn die Bedingung erfüllt wird, dafs nach Fortnahme von 1, 2 .. $\mu-1$ nur eine geschlossene Figur übrig bleibt.

Es enthalte die übrigbleibende Figur die Drähte: λ_1, λ_2, ... λ_ν; dann ist, falls λ nicht unter diesen vorkommt:

$$I'_\lambda = 0,$$

und falls λ unter denselben vorkommt:

$$I'_\lambda = \frac{E_{\lambda 1} + E_{\lambda 2} + \ldots + E_{\lambda \nu}}{w_{\lambda 1} + w_{\lambda 2} + \ldots + w_{\lambda \nu}},$$

wobei $E_{\lambda 1}$, $E_{\lambda 1}$ ... nach der Richtung als positiv gerechnet sind, nach welcher I_λ als positiv gerechnet ist.

Der Nenner dieses Werthes kann sich von dem Nenner der Gröfse (I_λ), d. h. von dem Ausdrucke:

$$a_{1,\,2,\,..\,\mu-1,\,\mu}\, w_\mu + a_{1,\,2,\,..\,\mu-1,\,\mu+1}\, w_{\mu+1} + \ldots + a_{1,\,2,\,..\,\mu-1,\,n}\, w_n$$

nur durch einen Zahlenfactor unterscheiden; daher müssen von den Gröfsen $a_{1,\,2\,..\,\mu-1,\,\mu}$, $a_{1,\,2\,..\,\mu-1\,..\,\mu+1}$ ... alle verschwinden aufser:

$$a_{1,\,2,\,..\,\mu-1,\,\lambda 1} \quad a_{1,\,2,\,..\,\mu-1,\,\lambda 2} \quad \ldots \quad a_{1,\,2\,..\,\mu-1,\,\lambda\nu}$$

und diese müssen einander gleich seyn. Wir schliefsen daraus, dafs der Coëfficient der Combination $w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} \ldots w_{\varkappa \mu}$ im Nenner der Gröfsen I nur dann von 0 verschieden seyn kann, wenn durch Fortnahme der Drähte $\varkappa_1$, $\varkappa_2 \ldots \varkappa_\mu$ alle geschlossenen Figuren zerstört werden; und, dafs alle Combinationen, welche diese Bedingung erfüllen, und welche $\mu-1$ gemeinschaftliche Factoren w enthalten, denselben Coëfficienten haben müssen.

Mit Hülfe hiervon läfst sich beweisen, dafs irgend zwei Combinationen

Digitized by Google

$$w_{\varkappa 1} \cdot w_{\varkappa 2} \ldots w_{k\mu} \text{ und } w_{\varkappa' 1} \cdot w_{\varkappa' 2} \ldots w_{\varkappa'\mu}$$

im Nenner der Γs denselben Coëfficienten haben müssen, wenn durch Entfernung sowohl der Drähte $\varkappa_1$, $\varkappa_2 \ldots \varkappa_\mu$ als der Drähte $\varkappa'_1$, $\varkappa'_2$, $\ldots \varkappa'_\mu$ alle geschlossenen Figuren zerstört werden.

Um diesen Beweis führen zu können, schicken wir die folgenden Bemerkungen voraus:

Durch Fortnahme der Drähte $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\ldots \varkappa_\mu$ mögen alle geschlossenen Figuren zerstört werden; dann mufs ein jeder dieser Drähte wenigstens in einer geschlossenen Figur vorkommen.

In einer jeden geschlossenen Figur mufs aber auch wenigstens einer jener Drähte vorkommen; wissen wir also von dem Drahte $\varkappa'$, dafs er in einer geschlossenen Figur liegt, so mufs dieser wenigstens mit einem der Drähte $\varkappa_1$, $\varkappa_2 \ldots \varkappa_\mu$ in derselben geschlossenen Figur liegen.

Ferner mufs ein jeder der Drähte $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\ldots \varkappa_\mu$ in einer geschlossenen Figur vorkommen, in der die $\mu - 1$ anderen Drähte nicht vorkommen, $\varkappa_\mu$ z. B. in derjenigen, welche nach Fortnahme von $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\ldots \varkappa_{\mu-1}$ übrig bleibt, und welche wir durch $f_{\varkappa\mu}$ bezeichnen wollen. Liegt in $f_{\varkappa\mu}$ auch der Draht $\varkappa'_\mu$, so werden auch durch Fortnahme von $\varkappa_1$, $\varkappa_2 \ldots \varkappa_{\mu-1}$, $\varkappa'_\mu$ alle geschlossenen Figuren zerstört. Mit Hülfe dieser Bemerkung sieht man leicht ein, dafs, wenn wir irgend eine geschlossene Figur, f, auswählen, sich immer $\mu - 1$ Drähte von der Art finden lassen, dafs nach Fortnahme derselben f als einzige geschlossene Figur übrig bleibt. Kommen nämlich in f von den Drähten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\ldots \varkappa_\mu$ etwa $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ vor, und ist $\varkappa'_2$ ein Draht, der in $f_{\varkappa 2}$, aber nicht in f, und $\varkappa'_3$ ein Draht, der in $f_{\varkappa 3}$, aber auch nicht in f vorkommt, so sind $\varkappa'_2$, $\varkappa'_3$, $\varkappa_4 \ldots \varkappa_\mu$ Drähte der verlangten Art.

Jenen Beweis wollen wir jetzt auf die Weise führen, dafs wir annehmen, die Coëfficienten zweier Combinationen der bezeichneten Art seyen einander gleich, wenn diese ν gemeinschaftliche Factoren w haben, und beweisen, dafs dann auch die Coëfficienten zweier Combinationen,

welche nur $\nu - 1$ gemeinschaftliche Factoren haben, einander gleich seyn müssen. Ist uns dieses gelungen, so werden wir die Wahrheit der aufgestellten Behauptung dargethan haben.

Die Art des Beweises bleibt dieselbe, welchen Werth für ν wir auch setzen; wir wollen denselben daher nur für einen Werth von ν, für $\nu = 3$ durchführen. Wir wollen also beweisen, dafs die beiden Combinationen:

$$w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa 3} \ldots w_{\varkappa \mu} \text{ und } w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa' 3} \ldots w_{\varkappa' \mu}$$

denselben Coëfficienten haben müssen.

In dem Systeme von Drähten, welches aus dem gegebenen entsteht, wenn man $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ entfernt, können alle geschlossenen Figuren nicht durch die Fortnahme von weniger als $\mu - 2$ Drähten zerstört werden; sie werden zerstört durch die Fortnahme von $\varkappa_3$, $\varkappa_4 \ldots \varkappa_\mu$, und durch die Fortnahme von $\varkappa'_3$, $\varkappa'_4 \ldots \varkappa'_\mu$; hieraus folgt, dafs $\varkappa'_3$ wenigstens mit einem der Drähte $\varkappa_3$, $\varkappa_4 \ldots \varkappa_\mu$, wir nehmen an mit $\varkappa_3$, in derselben geschlossenen Figur liegt; diese bleibe als einzige übrig, wenn man $\varkappa''_4$, $\varkappa''_5 \ldots \varkappa''_\mu$ entfernt; dieselbe bleibt dann von dem ursprünglichen Systeme als einzige übrig, wenn man $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa''_4$, $\varkappa''_5 \ldots \varkappa''_\mu$ entfernt. Es folgt hieraus, dafs die beiden Combinationen:

$$w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa 3} . w_{\varkappa'' 4} . w_{\varkappa'' 5} \ldots w_{\varkappa'' \mu}$$

und

$$w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa' 3} . w_{\varkappa'' 4} . w_{\varkappa'' 5} \ldots w_{\varkappa'' \mu},$$

welche $\mu - 1$ gemeinschaftliche Factoren w haben, denselben Coëfficienten haben müssen. Unserer Annahme zufolge haben aber auch die Combinationen:

$$w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa 3} . w_{\varkappa 4} \ldots w_{\varkappa \mu} \text{ und } w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa 3} . w_{\varkappa'' 4} \ldots w_{\varkappa'' \mu}$$

$$w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa' 3} . w_{\varkappa' 4} \ldots w_{\varkappa' \mu} \text{ und } w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa' 3} . w_{\varkappa'' 4} \ldots w_{\varkappa' \mu}$$

paarweise denselben Coëfficienten; es sind also auch die Coëfficienten von

$$w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa 3} \ldots w_{\varkappa \mu} \text{ und } w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} . w_{\varkappa' 3} \ldots w_{\varkappa' \mu}$$

einander gleich.

Wir haben hierdurch bewiesen, dafs der gemeinschaftliche Nenner der I's die Summe derjenigen Combinationen von w_1, w_2, $\ldots w_n$ zu je μ Elementen, $w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} \ldots w_{\varkappa \mu}$ ist,

welche die Eigenschaft haben, dafs nach Fortnahme der Drähte $\varkappa_1, \varkappa_2 \ldots \varkappa_\mu$ keine geschlossene Figur übrig bleibt; diese Summe mit einem Zahlencoëfficienten multiplicirt. Den Zahlencoëfficienten können wir $=1$ setzen, wenn wir die Zähler der I's darnach bestimmen.

Diese Zähler lassen sich jetzt sehr leicht finden. Aus den Gleichungen nämlich:

$$(I_\lambda)=0 \text{ und } (I_\lambda)=I'_\lambda,$$

von denen die erste gilt, wenn $\lambda \leqq \mu-1$, die zweite, wenn $\lambda > \mu-1$ ist, folgt:

$$A^\lambda_{1,2,\ldots\mu-1}=E_{\lambda 1}+E_{\lambda 2}+\ldots+E_{\lambda\nu}$$

für den Fall, dafs λ unter $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_\nu$ vorkommt, und

$$A^\lambda_{1,2,\ldots\mu-1}=0$$

für den entgegengesetzten Fall.

Es ist also der Coëfficient des Gliedes $w_1 . w_2 \ldots w_{\mu-1}$ — von welchem wir schon früher gezeigt haben, dafs er nur dann von 0 verschieden seyn kann, wenn nach Fortnahme von $1, 2, \ldots \mu-1$ eine einzige geschlossene Figur übrig bleibt — $=0$, wenn in dieser Figur λ nicht vorkommt; kommt λ in ihr vor, so ist er $=$ der Summe der elektromotorischen Kräfte, die sich auf derselben befinden; diese nach der Richtung positiv gerechnet, nach welcher I_λ als positiv gerechnet ist.

5.

Wir müssen jetzt noch, um unseren Satz, wie wir ihn ausgesprochen, bewiesen zu haben, zeigen, dafs $\mu=n-m+1$ ist. Diese Behauptung gilt nur, wenn das gegebene Drahtsystem nicht in mehrere, völlig von einander getrennte, zerfällt, während die bis jetzt angestellten Betrachtungen eine solche Voraussetzung nicht erforderten.

Wie wir gesehen haben, ist μ die Anzahl der von einander unabhängigen Gleichungen, welche sich mit Hülfe des Satzes I ableiten lassen; die Anzahl der von einander unabhängigen Gleichungen, welche der Satz II liefert, mufs daher $n-\mu$ seyn. Nun läfst es sich aber zeigen, dafs, unter jener Voraussetzung, diese Anzahl $m-1$ ist; woraus dann $\mu=n-m+1$ folgt.

Digitized by Google

Mehr als $m-1$ von einander unabhängige Gleichungen lassen sich mit Hülfe des Satzes II nicht ableiten; denn wenden wir denselben auf alle m Kreuzungspunkte an, so kommt in den dadurch entstehenden Gleichungen ein jedes I zwei Mal vor, einmal mit dem Coëfficienten $+1$, das andere Mal mit dem Coëfficienten -1; die Summe sämmtlicher Gleichungen giebt also die identische Gleichung $0=0$. Die Gleichungen, welche man durch Anwendung jenes Satzes auf $m-1$ beliebige Kreuzungspunkte erhält, sind aber von einander unabhängig, denn sie haben die Eigenschaft, dafs, wenn wir beliebige und beliebig viele unter ihnen auswählen, in diesen eine oder einige der Unbekannten nur einmal vorkommen. Nennen wir nämlich die Kreuzungspunkte $1, 2, .. m$, einen Draht, durch welchen 2 von ihnen, $\varkappa$ und λ, mit einander verbunden sind $(\varkappa, \lambda)$, so kommt in den Gleichungen, welche durch Betrachtung der Punkte $\varkappa_1, \varkappa_2, .. \varkappa_\nu$ abgeleitet sind, wenn einer derselben, etwa $\varkappa_1$, aufser mit Punkten, die unter $\varkappa_2, .. \varkappa_\nu$ vorkommen, noch mit einem anderen, λ, verbunden ist, die Unbekannte $I_{(\varkappa 1, \lambda)}$ nur einmal vor. Einer der Punkte $\varkappa_1, \varkappa_2 .. \varkappa_\nu$ mufs aber, aufser mit anderen derselben, noch mit einem Punkte λ verbunden seyn, wenn die Drähte, welche die Punkte $\varkappa_1, \varkappa_2 .. \varkappa_\nu$ mit einander verbinden, nicht ein in sich abgeschlossenes System bilden.

Es sey mir erlaubt, noch einige Bemerkungen zu dem eben bewiesenen Satze zu machen.

Ordnet man die Glieder des Zählers von I_λ nach den Gröfsen $E_1, E_2 .. E_n$, so wird der Coëfficient von $E_\varkappa$ die Summe der, theils positiven, theils negativen, Combinationen von $w_1, w_2, .. w_n$ zu je $\mu-1$, welche im Nenner der I's sowohl mit w_λ als mit $w_\varkappa$ multiplicirt vorkommen; es sind dieses ja gerade die Combinationen $w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} ... w_{k\mu-1}$, welche die Eigenschaft haben, dafs nach Fortnahme der Drähte $\varkappa_1, \varkappa_2 .. \varkappa_{\mu-1}$ nur eine geschlossene Figur übrig bleibt, und dafs in dieser sowohl λ als $\varkappa$ vorkommt; positiv ist $w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} .. w_{k\mu-1}$ zu nehmen, wenn in der übrigblei-

benden Figur die positive Richtung von I_λ mit der Richtung von $E_\varkappa$ zusammenfällt, negativ im entgegengesetzten Falle.

Es geht hieraus unter Anderem hervor, dafs, wenn wir aus einem beliebigen Systeme zwei Drähte auswählen, die Intensität des Stromes, welcher in dem einen hervorgebracht wird durch eine elektromotorische Kraft in dem zweiten, gerade dieselbe ist als die Intensität des Stromes, welcher in dem zweiten hervorgebracht wird durch eine eben so grofse elektromotorische Kraft in dem ersten.

Die Bedingung, welche wir für das Vorkommen einer Combination in dem Nenner der I's gefunden haben, läfst sich, wie man leicht einsieht, auch auf die folgende Weise aussprechen: die Combination $w_{\varkappa 1} . w_{\varkappa 2} \ldots w_{\varkappa \mu}$ kommt vor, wenn die Gleichungen, welche der Satz I liefert, unabhängig in Bezug auf $I_{\varkappa 1}$, $I_{\varkappa 2} \ldots$, $I_{\varkappa \mu}$ sind; es läfst sich zeigen, dafs diese Bedingung mit der übereinkommt, dafs es zwischen $I_{\varkappa 1}$, $I_{\varkappa 2} \ldots$, $I_{\varkappa \mu}$, oder einigen dieser Gröfsen, keine Gleichung giebt, welche aus den Gleichungen, die durch Anwendung des Satzes II entstanden sind, abgeleitet werden kann. Diese Bemerkung wird es häufig leichter machen, die Combinationen aufzustellen, welche im Nenner der I's fehlen. Stofsen z. B. die Drähte 1, 2, 3 in einem Punkte zusammen, 3, 4, 5 in einem zweiten, 5, 6, 7 in einem dritten (wie in Fig. 4, Taf. V), so fehlen alle Combinationen, welche:

$$w_1 . w_2 . w_3 \quad , \quad w_3 . w_4 . w_5 \quad , \quad w_5 . w_6 . w_7$$
$$w_1 . w_2 . w_4 . w_5 \quad , \quad w_3 . w_4 . w_6 . w_7$$
$$w_1 . w_2 . w_4 . w_6 . w_7$$

enthalten.

Der Nenner der I's bei der, in der Figur 5, Taf. V, dargestellten, Combination der Drähte, ist hiernach die Summe aller Combinationen von w_1, $w_2 \ldots w_6$ zu je drei Elementen, mit Ausnahme der folgenden:

$$w_1 . w_2 . w_4 \;,\; w_1 . w_3 . w_5 \;,\; w_2 . w_3 . w_6 \;,\; w_4 . w_5 . w_6 .$$

Digitized by Google

II. *Ueber die Fraunhofer'schen Gitterspectra und Analyse des Lichtes derselben;* *von O. F. Mossotti*[1]),

Prof. der Mathematik in Pisa.

Diese Abhandlung besteht aus zwei Theilen. Der erste Theil, gleichsam die Einleitung, enthält die Ankündigung der mathematischen Analyse des Sonnenspectrums, wie sie in der physiko-mathematischen Section der in Lucca gehaltenen fünften Versammlung italiänischer Naturforscher vorgelesen worden ist. Der zweite Theil entwickelt den im Verfolge angestellten Calcul, um genauer aus den Fraunhofer'schen Versuchen die Resultate herzuleiten, die nach einem ersten Angriff der Untersuchung bloſs angezeigt waren.

Erster Theil. Einleitung.

1. Die Physiker, welche das Sonnenspectrum untersucht haben, um die Ausdehnung der in demselben enthaltenen Farben, die Lichtstärke an den verschiedenen Stellen und die Länge der entsprechenden Accesse oder Undulationen zu erkennen, haben sich im Allgemeinen des durch Brechung gebildeten Spectrums bedient. Allein das Bild des Spectrums, welches man durch Brechung erhält, ist ein entstelltes. Die stärker brechbaren Theile sind verlängert, die weniger brechbaren verkürzt, und es hält schwer die Beschaffenheit der Bestandtheile eines natürlichen Lichtstrahls auf diese Weise zu erkennen.

Newton, welcher sich zuerst bemühte, die Länge der den sieben unterscheidbareren Farben des Spectrums zukommenden Theile anzugeben, fand eine Analogie zwischen den

1) *Sulle proprietà degli Spettri di Fraunhofer formati dai reticoli ed Analisi della luce che somministrano*, *Memoria di* O. F. Mossotti (*Pisa* 1845). — Einer Erwähnung dieser Arbeit geschah schon von Melloni, Annalen, Bd. 62, S. 24.

Digitized by Google

Längen dieser Theile und den Unterschieden der Zahlen, welche die Werthe der Töne einer Octave der Mollscale geben. Diese Analogie ist aber rein zufällig; die respectiven Längen der verschiedenen farbigen Theile in dem durch Brechung gebildeten Spectrum sind veränderlich nach der Substanz des Körpers, welchen man anwendet. Gerade in der Voraussetzung, dafs die von verschiedenen Substanzen gebildeten Spectra einander ähnlich seyen, fiel Newton in den falschen Schlufs, dafs der Achromatismus in dioptrischen Fernröhren unmöglich sey, was die Erfahrung seitdem widerlegt hat.

Dieser Analogie folgend, bildete Newton einen Farbenkreis, welcher bestimmt seyn würde das Bild des Spectrums vorzustellen, unabhängig von der Verlängerung oder Verkürzung, welche die Brechung in den verschiedenen Theilen des prismatischen Spectrums hervorbringt. Dieser Kreis giebt durch die Farbe, welche aus der Mischung oder Ueberdeckung mehrer Farben hervorgeht, sehr nahe richtige Resultate, ist aber auf einem hypothetischen Fundament construirt.

Endlich bediente sich Newton dieser selben Analogie zur Aufstellung eines Gesetzes zwischen den Orten, welche die verschiedenen Farben im prismatischen Spectrum einnehmen, und der Länge der entsprechenden Accesse. Dieses Gesetz führt zu einer bemerkenswerthen Relation, welche zuerst von Blanc aufgefunden worden ist [1]), nämlich, dafs die Länge des Accesses irgend eines Farbenstrahls proportional ist der Potenz von $\frac{1}{2}$, deren Exponenten man erhält, wenn man zwei Drittel des Bogens, an dessen Ende dieselbe Farbe auf den Newton'schen Farbenkreis zu setzen wäre, durch den ganzen Kreisumfang dividirt. Die Werthe, welche man nach dieser Relation für die Länge der Accesse oder Undulationen der verschiedenen Theile des Spectrums erhält, entfernen sich aber gegen das Ende desselben merklich von der Wahrheit [2]).

1) Siehe Biot, *Précis element. de Phys. exp. Edit. III, T. II, p.* 434.

2) Ungeachtet dieser kritischen Bemerkung ist es merkwürdig, wie New-

2. Ein besserer Weg, die Zusammensetzung des natürlichen Lichtes und die Relation, die, im Vacuo oder in Luft, zwischen den Wellenlängen der dasselbe zusammensetzenden Strahlen und den Orten dieser Strahlen im Spectrum existirt, zu erkennen, besteht in der Anwendung der Spectra, die man mittelst Gitter erhält, und zuerst von Fraunhofer beobachtet worden sind. Bei diesen Spectris ist das einzige zu ihrer Bildung beitragende Element die Wellenlänge der verschiedenen, das natürliche Licht zusammensetzenden Strahlen; in ihnen zeigt sich das Phänomen in seiner gröfsten Einfachheit, ohne die Veränderungen, welche der Durchgang der Strahlen durch ein brechendes Mittel erzeugt. Man hat also in dem Gitterspectrum ein normales Spectrum, auf welche die übrigen, auf andere Weise erzeugten, veränderlichen Spectra zurückzuführen sind.

Nach dieser Idee habe ich aus den von Fraunhofer mit bewundernswürdiger Genauigkeit angestellten Beobachtungen hergeleitet die Länge der verschiedenen Theile des Gitterspectrums, die den Intervallen der sieben hauptsächlichsten, von Fraunhofer nachgewiesenen dunklen Linien entsprechen. Diese Linien liefern eben so viele Haltpunkte, auf welche man die verschiedenen Theile des Spectrums beziehen kann; sie werden deshalb mit den Buchstaben *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H* bezeichnet und Hauptstriche genannt. Die Fig. 10, Taf. III, veranschaulicht ein Spectrum dieser Art. Vergleicht man dieselbe mit Fig. 9, welche ein anderes, von Fraunhofer durch Brechung mittelst seines Flintglas-Prismas No. 13 [1]) erhaltenes Spectrum darstellt, so sieht man, wie grofs die Verschiedenheit der Ausdehnung der verschiedenen Theile, und wie sehr entstellt das Brechungsspectrum ist. Die Zwischenräume der Hauptstri-

ton, zur ersten Analyse des Spectrums, gewufst hat, die verschiedenen zur Bildung desselben beitragenden Elemente durch einfache und elegante, obwohl nur angenäherte Gesetze mit einander zu verbinden. Siehe die Note am Schlusse.

1) Denkschriften d. Acad. der Wissenschaften zu München f. 1823.

Digitized by Google

che werden im Gitterspectrum respective ausgedrückt durch die Zahlen:

BC	CD	DE	EF	FG	GH
31	66	61	41	54	35

und in dem Brechungsspectrum:

13	35	46	40	79	71.

3. Das Gitterspectrum zeichnet sich durch eine sonderbare Eigenschaft aus. In dem durch Brechung gebildeten Spectrum, welches, weil es gröfser und heller ist, eine leichtere Beobachtung gestattet, hat Fraunhofer die Lichtstärke für die den Hauptstrichen nächsten Theile bestimmt [1]). Die Curve über Fig. 9, Taf. III, giebt durch ihre Ordinaten die Lichtstärke der darunterstehenden Punkte des Spectrums. Die punktirte Linie μ zwischen D und E ist so gezogen, dafs sie das Spectrum in zwei Theile zerschneidet, in welchen die Lichtmengen der verschiedenen Theile zwei gleiche Summen bilden, oder dafs sie das gesammte Licht des Spectrums halbirt. Zieht man im Gitterspectrum zwischen D und E eine Linie m solchergestalt, dafs sie den dem Strahle μ entsprechenden Ort bezeichnet, so halbirt sie die gesammte Länge des Spectrums. Diese Einfachheit der Vertheilung der Lichtmenge im Gitterspectrum ist ein unterscheidendes Kennzeichen eines normalen Spectrums.

Im prismatischen Spectrum fällt das Maximum der Lichtstärke, welches der Maximum-Ordinate der Curve entspricht, auf m etwa bei $\frac{7}{24}$ des Zwischenraums DE von D nach E gerechnet, und liegt daher von der Linie μ aus gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums hin. Erwägt man, dafs gegen diese Seite hin die Theile des prismatischen Spectrums sich immer mehr zusammenziehen, so ist nicht schwierig einzusehen, dafs das Maximum des Lichts, welches sich im normalen Spectrum auf der Linie μ befindet, im prismatischen Spectrum nach der Seite D verschoben seyn kann, allemal wenn die Ordinaten der Intensitätscurven einen

1) Gilbert's Annal. d. Physik, 1817. Denkschrift. d. Acad. d. Wiss. zu München f. 1814 bis 1815.

Digitized by Google

nem Abnahme-Gesetze folgen langsamer als das, nach welchem die Refraction die Lichtstrahlen auf derselben Seite verdichtet. In der That ergiebt sich, dafs die Lichtstärke im normalen Spectrum in der Mitte im Maximum ist, und diefs- und jenseits symmetrisch abnimmt, so dafs das Gesetz ihrer Veränderung vorgestellt wird durch die über Fig. 10 stehende Curve, welche um die Linie μ symmetrisch ist, und in dieser ihre Axe bekommt.

4. Die von Newton behandelte, recht wichtige Aufgabe, eine Beziehung zwischen der Länge der Accesse oder Undulationen und der entsprechenden Farbe aufzustellen, findet sich von selbst durch die Bildung des Gitterspectrums gelöst. In der That, auf welche Weise man auch dieses Spectrum erzeugt, so wachsen doch die verschiedenen Theile des Gitterspectrums nahe im Verhältnifs wie die Wellenlängen in den entsprechenden Strahlen. Denken wir uns, die Länge des Gitterspectrums sey, wie der Kreisumfang, in 360 Theile getheilt und bezeichnen dieselbe mit 2π, so finden wir aus den Daten der Beobachtung, dafs die Wellenlänge λ_ϕ des Strahls, der dem Endpunkte des von der Mitte des Spectrums gezählten Bogens φ entspricht, gegeben ist durch:

$$\lambda_\phi = 553{,}5 + 184{,}5\frac{\varphi}{\pi} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

In dieser Formel mufs der Bogen oder Abstand positiv gegen das rothe, und negativ gegen das violette Ende des Spectrums hin genommen werden, und die Längeneinheit beim Messen der Wellenlängen ist der millionte Theil des Millimeters.

Die Formel, welche aus der von Blanc auf Grund der Newton'schen Hypothese entdeckten Relation hervorgeht, ist:

$$\lambda_\phi = 511{,}6\left(\frac{1}{2}\right)^{-\frac{\phi}{3\pi}}$$

giebt aber gegen die Enden des Spectrums hin merklich von der Wellenlänge abweichende Werthe.

Digitized by Google

Macht man in der Formel (1) erst $\varphi = -\pi$ und darauf $\varphi = \pi$, so kommt:

$$\lambda_{-\pi} = 369 \quad ; \quad \lambda_{\pi} = 738.$$

Diese Werthe entsprechen dem violetten und dem rothen Ende des Spectrums, und da der zweite Werth doppelt so grofs als der erste ist, so ergiebt sich, dafs die Wellenlänge des äufsersten rothen Strahls das Doppelte von der des äufsersten violetten beträgt, wenn diese Extreme, wie es Fraunhofer gethan, mittelst eines Fernrohrs beobachtet werden, und man bei den Punkten einhält, wo die Farben noch wohl zu unterscheiden sind.

Macht man in derselben Formel (1) $\varphi = 0$, so hat man

$$\lambda_{\mu} = 553{,}5,$$

d. h. in der Mitte des Spectrums beträgt die Wellenlänge 553,5 Milliontel eines Millimeters. Nun haben wir bemerkt, dafs die Mitte dem Maximo der Lichtstärke entspricht; angenommen also, dafs in jedem Theile des Spectrums eine gleiche Menge Strahlen existire, werden wir sagen, dafs diejenigen, deren Wellen eine Länge von 553,5 Millionteln eines Millimeters haben, die wirksamsten sind, um die Lichtempfindung in uns zu erregen, dafs diese Fähigkeit der Erzeugung des physiologischen Effects des Sehens, sowohl mit wachsender als mit abnehmender Wellenlänge sich verringert, und endlich nahezu Null wird, wenn die Wellen um ein Drittel der Länge, welche dem Maximum-Effect entspricht, zu- oder abgenommen haben.

5. Aus der Einfachheit dieser Resultate schliefsen wir also, dafs, um die Vertheilung und Beschaffenheit der das Sonnenlicht zusammensetzenden Strahlen zu erkennen, es zweckmäfsig sey sich des mittelst eines Gitters gebildeten Spectrums zu bedienen, da dieses eigentlich ein normales ist. In diesem Spectrum findet sich von seiner Mitte aus das Licht symmetrisch vertheilt, und die Relation zwischen der Wellenlänge der Strahlen und den Abständen vom Centro, in welchen die ihnen entsprechenden Farben im Spectrum erscheinen, ist durch ein einfaches Gesetz direct vom Experiment gegeben.

Digitized by Google

Die auseinandergesetzten Eigenschaften der Gitterspectra und der von mir daraus gezogene Schlufs, dafs sie neue numerische Data für die optischen Fragen liefern, sind mir wichtig erschienen, um sie dieser geehrten und gelehrten Versammlung mitzutheilen.

Zweiter Theil. Analyse.

Dieser zweite Theil enthält die mathematischen Beweise der im ersten Theil angedeuteten Deduction.

§. 1. Werth des Brechungsindexes vom Fraunhofer'schen Prisma No. 13 [1]), in Function der Wellenlänge.

1. Als Fraunhofer das Spectrum eines Flintglas-Prismas, dessen brechender Winkel 26° 24′ 30″ war, durch das Fernrohr eines Theodolithen beobachtete und das Prisma die Stellung der Minimum-Ablenkung des Spectrums besafs, fand er, dafs die Hauptlinie *D* um den Winkel von 17° 27′ 8″ gebrochen war, und, als er die Winkel zwischen dem Streifen *D* und den übrigen Hauptstreifen *B*, *C*, *E*, *F*, *G*, *H* (Fig. 9, Taf. III) mafs, erhielt er:

BD.	*CD.*	*DE.*	*DF.*	*DG.*	*DH.*
12′ 20″,2 ;	— 9′ 4″,2 ;	11′ 50″,0 ;	22′ 23″,9 ;	42′ 47″,8 ;	61′ 5″,8

Aus einer Reihe von Beobachtungen an dem durch Gitter gebildeten und blofs mit Hülfe eines Theodolith-Fernrohrs beobachteten Sonnenspectrum hat Fraunhofer ferner für die Wellenlänge der an diesen Hauptstreifen liegenden Strahlen folgende mittlere Werthe, ausgedrückt in Millionteln des Millimeters, abgeleitet:

B.	*C.*	*D.*	*E.*	*F.*	*G.*	*H.*
688 ;	656 ;	589 ;	526 ;	484 ;	429 ;	393 . . [2]).

Diesen Werthen zufolge würde ein Gitter, in welchem die Summe eines dunklen und eines hellen Zwischenraums

1) Gilbert's Annalen der Physik, 1817. — Münchener Denkschriften f. 1814 bis 1815.

2) Denkschriften der Münchener Academie f. 1823.

Digitized by Google

ungefähr $0^{mm},088$ betrüge (was zwischen den von Fraunhofer angewandten das Mittel hielte) ein Spectrum darbieten, in welchem der Winkelabstand zwischen der Linie *D* und den übrigen *B*, *C*, *E*, *F*, *G*, *H*, gemessen im Brennpunkt des Theodolithen-Fernrohrs, ausgedrückt wäre durch:

BD	*DC.*	*DE.*	*DF.*	*DG.*	*DH.*
—4′ 15″ ;	—2′ 52″ ;	2′ 43″ ;	4′ 21″ ;	7′ 3 ;	8′ 36″.

In diesem Spectrum, Fig. 10, Taf. III, welches wir das *normale* nennen wollen, verändern sich die Zwischenräume der Hauptstreifen proportional den respectiven Wellenlängen der anstofsenden Strahlen, und vergleicht man es mit dem vorhergehenden prismatischen Spectrum, so sieht man, dafs in diesem die Zwischenräume *BD*, *DC* u. s. w., verglichen mit denen des ersten, gegen das rothe Ende hin an Ausdehnung abnehmen, während die Zwischenräume *DE*, *DF* u. s. w. gegen das violette Ende hin vergleichungsweise an Ausdehnung zunehmen. Diese Verschiedenheit der Ausdehnung hängt davon ab, dafs die entsprechenden Strahlen von geringerer Wellenlänge gebrochen werden in einem umgekehrten Verhältnifs, gröfser als das einfache, in welchem die Wellenlängen abnehmen.

2. In der Mittheilung, die ich in der dritten, zu Florenz gehaltenen wissenschaftlichen Versammlung gemacht habe, habe ich die Formel gegeben, welche den Brechungsindex in Function der Wellenlängen ausdrückt. Dehnt man die erwähnte Formel aus, indem man die Approximation bis zur vierten Potenz der Wellenlängen treibt, so kann sie durch folgende Function vorgestellt werden:

$$\frac{1}{V}=i+h\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2+k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

In dieser Formel bezeichnet *V* die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts in dem brechenden Mittel, die im Vacuo oder in Luft als Einheit genommen; $\frac{1}{V}$ entspricht daher dem Brechungsindex; λ_0 bezeichnet in Luft die Wel-

Digitized by Google

lenlänge eines Strahls von gegebener Farbe und λ dieselbe für einen Strahl irgend einer Farbe; i, h, k sind drei constante Coëfficienten, welche von der Natur des Mittels abhängen, und experimentell für jede brechende Substanz bestimmt werden können.

3. Um diese Bestimmung in unserem Falle auszuführen, nehmen wir eine bekannte Formel zu Hülfe, deren sich schon Fraunhofer bedient hat. Bezeichnet $\varphi = 26^\circ\ 24'\ 30''$ den brechenden Winkel des Prismas, $\psi = 17^\circ\ 21'\ 8''$ den Brechungswinkel des Strahls von der der Linie D anliegenden Farbe, und x den Winkelabstand im Spectrum zwischen der Linie D und der Linie, welche durch die der Länge λ entsprechende Farbe geht, so hat man:

$$\frac{1}{V} = \frac{\sin \frac{1}{2}(\varphi + \psi + x)}{\sin \frac{1}{2}\varphi}.$$

Setzt man diesen Werth des Brechungsindexes dem vorherigen gleich, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{\sin \frac{1}{2}(\varphi + \psi + x)}{\sin \frac{1}{2}\varphi} = i + h\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 + k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4 \quad . \ . \ . \quad (2)$$

Der Werth des ersten Gliedes kann für jeden der Hauptstreifen mittelst der vorhin gegebenen Gröfsen berechnet werden; substituirt man also im zweiten Gliede für λ_0 und λ die schon angeführten entsprechenden Werthe der Wellenlänge, so erhält man eben so viele Gleichungen, aus welchen man die Werthe der Constanten i, h, k ableiten kann, wenn man will, unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate.

Um diese Bestimmung bequemer zu erlangen, braucht man die obige Gleichung nur einer Transformation zu unterwerfen. Zunächst, da wenn man in derselben $\lambda = \lambda_0$ macht, $x = 0$ seyn mufs, hat man:

$$\frac{\sin \frac{1}{2}(\varphi + \psi)}{\sin \frac{1}{2}\varphi} = i + h + k \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (3)$$

Eliminirt man nun i mittelst dieses Ausdrucks und substituirt für die Differenz der Sinus das Doppelte des Products des Cosinus der halben Summe in den Sinus der halben Differenz, so erhält man:

Digitized by Google

$$2\frac{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\psi+\frac{1}{2}x)}{\left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2-1\right]\sin\frac{1}{2}\varphi}\sin\tfrac{1}{4}x=h+\left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2+1\right]k.$$

Bei Anwendung dieser Formel zur Bestimmung der beiden Constanten h und k, setzt man in derselben statt der auf den sechs Linien B, C, D, E, F, G liegenden Strahlen respective die Werthe von x:

DB.	*DC.*	*DE.*	*DF.*	*DG*	*DH.*
−12′ 20″,2 ;	−9′ 4″,2 ;	11′ 50″,0 ;	22′ 23″,9 ;	42′ 47″,8 ;	61′ 5″,8

und entsprechend:

$\lambda=688$	656	526	484	428	393,

während $\lambda_0=589$.

Die Ausführung der Rechnung ergiebt die sechs Gleichungen:

$$0{,}027291=h+1{,}7329\,k$$
$$0{,}027650=h+1{,}8061\,k$$
$$0{,}027519=h+2{,}2539\,k$$
$$0{,}027494=h+2{,}4809\,k$$
$$0{,}028527=h+2{,}8850\,k$$
$$0{,}028903=h+3{,}2463\,k$$

woraus nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$h=0{,}025555 \qquad k=0{,}000975$$

und dann erhält man aus der Gleichung (3):

$$i=1{,}608506.$$

Mit diesem Zahlenwerth wird der Brechungsindex des Flintglases, aus welchem das von Fraunhofer zu seinen Versuchen angewandte Prisma bestand, ausgedrückt in Function der Wellenlänge im Vacuo für die verschiedenen Farbenstrahlen durch:

$$\frac{1}{V}=1{,}608506+0{,}025555\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2+0{,}000975\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4.$$

Um zu prüfen, bis zu welchem Grade von Genauigkeit diese Formel die Beobachtungen darstellen könne, habe ich mittelst Gleichung (1) die Werthe von x der sechs Abstände zwischen den Hauptstreifen des Spectrums berechnet, und somit erhalten:

BD.	*DC.*	*DE.*	*DF.*	*DG.*	*DH.*
−12′19″,6 ;	−8′57″,2 ;	11′56″,0 ;	22′48″,8 ;	42′33″,6 ;	60′43″,1.

Der Vergleich dieser Werthe mit den oben erwähnten, durch Beobachtung gegebenen, zeigt eine genügende Uebereinstimmung.

§. II. Von der respectiven Lichtstärke in den verschiedenen Theilen des prismatischen und des Gitter-Spectrums.

4. Da das prismatische Spectrum ausgedehnter, und von lebhafteren und deutlicheren Farben ist, so hat Fraunhofer die Lichtstärke desselben in der Nähe der Hauptstreifen, angenähert und verglichen mit dem Lichte einer in verschiedene Entfernungen gestellten Lampe, messen können. Die Resultate seiner Beobachtungen sind in folgender Tafel enthalten:

Nummer der Beobacht.	Lichtstärke bei							
	B.	*E.*	*D.*	zwisch. *D* u. *E.*	*E.*	*F.*	*G.*	*H.*
I.	0,010	0,048	0,61	1,00	0,44	0,084	0,010	0,0011
II.	0,044	0,096	0,59	1,00	0,38	0,140	0,029	0,0072
III.	0,053	0,150	0,72	1,00	0,61	0,250	0,053	0,0090
IV.	0,020	0,084	0,62	1,00	0,49	0,190	0,032	0,0050
Mittel	0,032	0,094	0,64	1,00	0,48	0,168	0,031	0,0056

Das zur Einheit angenommene Maximum des Lichts fällt zwischen *D* und *E*. Durch die Natur des Maximums selber war es schwierig den Ort, wohin es falle, genau festzusetzen. Fraunhofer setzt es zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ des Intervalles *DE* von *D* nach *E*.

Die Ordinaten der Curve über dem Bilde des Spectrums, Fig. 9, Taf. III, stellen die mittleren beobachteten Lichtstärken der darunter stehenden Punkte des Spectrums, entsprechend denselben Abscissen, vor. Aus dem Anblick dieser Curve ersieht man, dafs die Lichtstärken verhältnifsmäfsig weiter gegen das rothe Ende hin auslaufen als gegen das violette, was davon abhängen kann, dafs, da der Brechungsindex der kürzeren Undulationen rascher variirt als im umgekehrten Verhältnifs ihrer Länge, die Strahlen respective am rothen Ende mehr verdichtet, am violetten Ende mehr ausgebreitet sind. Das Verhältnifs, nach welchem die Dichtigkeit der Strahlen in den Theilen des pris-

matischen Spectrums sich ändert, verglichen mit dem, nach welchen sie in den entsprechenden Theilen des Gitterspectrums vertheilt sind, ist proportional dem Differentialcoëfficienten $\frac{dx}{d\lambda}$, dergestalt, dafs wenn G die Lichtstärke des Punktes x im prismatischen Spectro heifst, Γ die entsprechende des Punktes λ im Gitterspectrum seyn mufs:

$$\Gamma = n\frac{dx}{d\lambda}G. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wo n ein constanter Coëfficient ist.

Der Werth des Differentialcoëfficienten $\frac{dx}{d\lambda}$ ergiebt sich aus der Gleichung (1), welche differentiirt liefert:

$$\frac{dx}{d\lambda} = -\frac{4}{\lambda_0}\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3\left[h + 2k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2\right]\frac{\sin\frac{1}{2}\varphi}{\sin\frac{1}{2}(\varphi+\psi+x)}$$

wodurch:

$$\Gamma = -\frac{4n}{\lambda_0}\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3\left[h + 2k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2\right]\frac{\sin\frac{1}{2}\varphi}{\sin\frac{1}{2}(\varphi+\psi+x)}.G.$$

Substituirt man für G die obigen mittleren Werthe und für λ_0, λ, x, φ, ψ die Data des vorhergehenden Paragraphs, so findet man für die Punkte der Hauptstreifen die folgenden Werthe von $\frac{1}{n}\Gamma$:

B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
9054;	30851;	294375;	315787;	145931;	39316;	9471.

Diese Zahlen geben die Verhältnisse der Lichtstärke des Gitterspectrums an den erwähnten Punkten.

§. III. Von der Curve, welche die Lichtstärke in den verschiedenen Theilen des Gitterspectrums darstellt.

5. Da die Lichtstärken der verschiedenen Theile des Spectrums mittelst des Auges wahrgenommen werden, so müssen sie abhängen sowohl von der Menge der an einem Theile versammelten Strahlen als auch von der Empfindlichkeit der Netzhaut für die besondere Art derselben. Das Gesetz der Veränderlichkeit dieser Stärke, als abhängig zu-

Digitized by Google

gleich von physischen und physiologischen Elementen, ist zu complicirt, um beim gegenwärtigen Zustande unserer Wissenschaft *a priori* hergeleitet werden zu können. Da wir aber schon die Verhältnisse der Lichtstärken in den verschiedenen Theilen des Gitterspectrums bestimmt haben, so werden wir *a posteriori* eine Formel aufsuchen können, welche sie durch ein Stetigkeitsgesetz an einander bindet, und dadurch ihre Eigenschaften klarer kund giebt.

Zur Aufstellung einer Formel, welche mit einer kleineren Zahl von Constanten die beobachteten Intensitäten darstellt, ist es zweckmäfsig mit directen Versuchen zu der Prüfung zu schreiten, welche die gegebenen Werthe zu interpoliren liefern. Der Anblick der vorhin gegebenen Werthe von $\frac{1}{n}\Gamma$ zeigt uns, dafs sie von der Mitte aus nach den Enden abnehmen, in einer Weise, die auf ein gleiches Abnahmegesetz nach beiden Seiten hindeutet. Ich will daher, um die Lichtstärken im Gitterspectrum vorzustellen, die Ordinaten einer symmetrischen Curve nehmen, und als Axe der Curve die Linie wählen, welche durch die Punkte geht, wo die Wellenlänge $\lambda_\mu = 553{,}5$ ist. Ich habe folgende Formel angenommen:

$$z^4 = \tfrac{1}{3}\chi \left\{ 1 - \frac{3\chi(1-\chi)}{1 + 4\chi^2 e^{-\frac{3}{\chi}}} \right\} \quad \ldots\ldots\ (6)$$

in welchen ich zur Homogenität der Glieder gemacht:

$$z = 3\pi \frac{\lambda - \lambda_\mu}{\lambda_\mu} \quad \ldots (7); \qquad \chi = \frac{1-\Gamma}{\Gamma} \quad \ldots\ldots (8)$$

und vorausgesetzt habe, der Maximum-Werth von Γ, nämlich der, welcher der Axe der Curve entspricht, sey zur Einheit genommen.

Damit die angenommene Formel die Intensität des Gitterspectrums vorstellen könne, mufs sie folgenden zwei Bedingungen genügen:

Erstens: Berechnet man mittelst derselben das Maximum der Lichtstärke im prismatischen Spectro, so mufs

dieses in den Zwischenraum DE fallen, um $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ desselben von D gegen E.

Zweitens: Die den Orten an den Linien B, C, D, E, F, G, H im prismatischen Spectrum entsprechenden berechneten Lichtstärken müssen sehr nahe übereinstimmen mit den beobachteten, deren Werthe wir unter No. 4 gegeben haben.

6. Um zu erkennen, ob die Formel (6) die angegebene Eigenschaft besitze, bemerke ich zuvörderst, dafs die Werthe der Intensität G im Allgemeinen aus denen von Γ abgeleitet werden müssen, mittelst der oben angeführten Gleichung:

$$\Gamma = n\frac{dx}{d\lambda}G \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Um dieser ersten Bedingung zu genügen, differentiire ich diese Gleichung und setze in der Differentialgleichung $\frac{dG}{d\lambda}=0$, damit der Werth von λ, welcher sie verificirt, dem Maximo von G angehöre. Hiedurch erhalte ich:

$$\frac{d\Gamma}{d\lambda} = n\frac{d^2x}{d\lambda^2}G;$$

und darauf nG mittelst der vorherigen Gleichung eliminirend:

$$\frac{d\Gamma}{d\lambda} = -\frac{\frac{d^2x}{d\lambda^2}}{\frac{dx}{d\lambda}}\Gamma.$$

und erwägend, dafs die Gleichung (8) giebt:

$$\Gamma = \frac{1}{1+\chi} \quad \frac{d\Gamma}{d\lambda} = -\frac{d\chi}{d\lambda}\cdot\frac{1}{(1+\chi)^2}$$

hat man nach Einführung von χ statt Γ:

$$\frac{d\chi}{d\lambda} = \frac{\frac{d^2x}{d\lambda^2}}{\frac{dx}{d\lambda}}(1+\chi).$$

Die in dieser Gleichung zu substituirenden Werthe von $\frac{d\chi}{d\lambda}$, und $\frac{d^2x}{d\lambda^2} : \frac{dx}{d\lambda}$ müssen durch Differentiation aus den

Gleichungen (6) und (5) genommen werden, welche geben:

$$z^3 = -\frac{\lambda\mu}{4.3^2\pi}\left\{1 - \frac{3\chi(2-3\chi)}{1+4\chi^2 e^{-\frac{3}{\chi}}} + \frac{12\chi^2(3-2\chi+\chi^2)e^{-\frac{3}{\chi}}}{((1+4\chi^2)+e^{-\frac{3}{\chi}}}\right\}\frac{d\chi}{d\lambda}$$

$$\frac{d^2x}{d\lambda^2} = -\frac{1}{\lambda_0}\left\{\frac{3h+10k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2}{h+3k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2}\,\frac{\lambda_0}{\lambda} - \frac{\lambda_0}{2}\,\frac{dx}{d\lambda}\,tang\,\tfrac{1}{2}(\psi+\varphi+x)\right\}\frac{dx}{d\lambda}$$

und mit diesen Werthen nimmt die vorhergehende Gleichung die Form (9) an:

$$z^3 = \frac{1}{4.3^2.\pi}\cdot\frac{\lambda\mu}{\lambda_0}H(1+\chi)\left\{1 - \frac{3\chi(2-3\chi)}{1+4\chi^2 e^{-\frac{3}{\chi}}} + \frac{12\chi^2(3-\chi+2\chi^2)e^{-\frac{3}{\chi}}}{\left(1+4\chi^2 e^{-\frac{3}{\chi}}\right)^2}\right.$$

worin wir Kürze halber H statt der Gröfse gesetzt haben, die im zweiten Theile des Ausdrucks von $\frac{d^2x}{d\lambda^2}$ zwischen den Parenthesen enthalten ist.

Hätten wir χ aus dieser letzten Gleichung und der (6) eliminirt, und statt z und x ihre Werthe (7) und (2) in Function von λ substituirt, so würde die resultirende Gleichung nichts Unbekanntes als λ enthalten haben, und würde fähig seyn den Werth dieser Gröfse für den Ort zu geben, an welchem die Lichtstärke des prismatischen Spectrums ein Maximum werden mufs. Wir wollen diesen Werth mit λ_μ bezeichnen.

Die Elimination und Auflösung, von der wir sprachen, würde unausführbar seyn, wenn sie in ganzer Allgemeinheit vollzogen werden sollte. Man kann aber bemerken, dafs das Maximum von G wenig von dem von Γ entfernt liegen mufs, und dafs die Werthe von Γ in der Nähe des Maximums im Allgemeinen ziemlich wenig variiren, und weniger noch in unserem besonderen Falle wegen der angenommenen Form der Gleichung. Da der Werth von χ in der Formel (6) ziemlich klein seyn mufs und die Exponentiale $e^{-\frac{3}{\chi}}$ eine sehr kleine und zu vernachlässigende Gröfse

Digitized by Google

wird, so kann man die Gleichungen (6) und (10) auf die Form reduciren:

$$z^4{}_m = \tfrac{1}{3}\chi - \chi^2 + \chi^3$$

$$z^4{}_m = \tfrac{1}{12} H \frac{\lambda_m - \lambda_\mu}{\lambda_0} \left\{ 1 - 5\chi + 3\chi^2 + 9\chi^3 \right\}$$

Um diese beiden Gleichungen aufzulösen, habe ich ein Täfelchen von fünf Gliedern berechnet, welches die Werthe von $\tfrac{1}{12} H \frac{\lambda_m - \lambda_\mu}{\lambda_0}$ giebt durch die vorausgesetzten und denen von λ_m sehr nahen Werthe von λ. Deshalb einen dem wahren sehr nahen Werth für χ nehmend, habe ich mit der ersten der beiden Gleichungen die von z^4 berechnet, und alsdann die von z, aus welcher ich nun ableitete:

$$\lambda = \lambda_\mu + \frac{\lambda_0}{3\pi} z.$$

Mit diesem Werth von λ in das oben erwähnte Täfelchen eingehend, habe ich den von

$$\tfrac{1}{12} H \frac{\lambda_m - \lambda_\mu}{\lambda_0}$$

ausgezogen, und mit der zweiten Gleichung einen zweiten Werth von z_4 erhalten. Wenn dieser Werth von z_4 mit dem schon aus der ersten Gleichung erhaltenen zusammenfiel, schloſs ich, daſs der vorausgesetzte Werth von χ der wahre sey. Durch diese Methode erhielt ich für das Maximum der Lichtstärke:

$$\chi_m = 0{,}02255 \ ; \ \log z^4{}_m = 7{,}84258 \ ; \ \lambda_m - \lambda_\mu = 16{,}96,$$

weshalb, da $\lambda_\mu = 553{,}5$, man hat:

$$\lambda_m = 570{,}5.$$

Diesem Werth von λ_m entspricht, wegen der Formel (1), $x = 3'\,4'' = 184''$, so daſs, da das Intervall $DE = 11'\,50'' = 710''$, und folglich $\tfrac{1}{4} DE = 177'',5$, $\tfrac{1}{3} DE = 236'',7$; man sieht, daſs der für das Maximum der Lichtstärke im prismatischen Spectrum gefundene Ort auf $\tfrac{1}{4}$ oder $\tfrac{1}{3}$ des Intervalles DE fällt, wie es die Erfahrung verlangt.

7. Mit dem aus der Formel (8) erhaltenen Werth von χ_m, hat man:

$$r_m = 0{,}978.$$

Macht man nun in der Gleichung (4) $G=1$, so wird sie durch diesen Werth von Γ_m verificirt seyn müssen, weshalb seyn mufs:

$$n=\frac{\Gamma\mu}{\frac{dx}{d\lambda_m}}$$

und führt man die Rechnung aus, so findet man:

$$\log n = 4{,}28391.$$

Dieser Werth von n ist nothwendig, um von dem für das Gitterspectrum geltenden Werth von Γ überzugehen zu dem dem prismatischen Spectrum entsprechenden von G, wenn man mit der Einheit das Maximum der Lichtstärke sowohl in dem einen als in dem anderen Spectrum bezeichnen will [1]).

8. Um zu sehen, ob die angenommene Formel (6) auch die zweite Bedingung erfülle, d. h. die an verschiedenen Punkten des prismatischen Spectrums nahe bei den Hauptstreifen beobachteten Lichtstärken wohl darstelle, hat man aus derselben Formel erstlich die Werthe von Γ, die den zu diesen Streifen gehörigen Werthen von λ entsprechen, abzuleiten, und dann aus diesen Werthen, mittelst der Formel (4), die von G.

Fig. 10, Taf. III repräsentirt die durch Gleichung (6) gegebene Curve, vorausgesetzt es sey in diese Gleichung statt χ sein Ausdruck (8) gesetzt, und es bezeichne Γ die Ordinate und z die Abscisse, gezählt von der Axe μ aus, und gemessen in Theilen der halben Circumferenz. Ich nahm anfangs auf diese in richtigen Verhältnissen gezeichnete Curve die nächsten Werthe von Γ, welche den zu den Linien B, C, D, E, F, G, H gehörigen Werthen

1) Wollte man die Bedingung erfüllen, dafs die beiden Spectra dieselbe Lichtmenge enthalten sollen, so müfste man n mittelst der Formel $n=\frac{\int\Gamma d\lambda}{\int G dx}$ bestimmen, und deshalb die aus unserer Formel erhaltenen Werthe der Intensität G dividiren durch diesen Werth von n; aber in diesem Falle würde die Maximum-Intensität G nicht mehr durch die Einheit ausgedrückt seyn.

von z entsprechen, und berichtigte hierauf diese Werthe, so dafs sie genau der Gleichung (6) genügten; so fand ich:

Werthe von	*B.*	*C.*	*D.*	zwisch. *D* u. *E.*	*E.*	*F.*	*G.*	*H.*
z	2,290	1,745	0,604	0,000	0,468	1,183	2,120	2,753
Γ	0,0208	0,0607	0,5615	1,000	0,6931	0,2772	0,0274	0,0122

Aus diesen Werthen von Γ, aus dem von n, und aus den schon berechneten Werthen von $\frac{dx}{d\lambda}$ habe ich darauf mittelst der Formel (4) hergeleitet:

Werthe von	*B.*	*C.*	*D.*	zwisch. *D* u. *E.*	*E.*	*F.*	*G.*	*H.*
G	0,038	0,096	0,635	1,000	0,548	0,168	0,011	0,0037

Diese Werthe der Lichtstärke des prismatischen Spectrums, hervorgehend aus den durch die Formeln (1) und (6) ausgedrückten Gesetzen, liegen alle zwischen den von der Beobachtung gegebenen, die in No. 4 angeführt sind, und sie zeigen uns daher, dafs die angenommene Formel im Stande ist, die Erscheinungen darzustellen. In der That zeigen die Gränzen, zwischen welchen die Data der angeführten Beobachtungen schwanken, wie schwer die Bestimmung dieser Daten ist, und welche Ungewifsheit daher noch hinsichtlich ihrer Werthe verbleibt. Hierdurch macht sich immer mehr die Nothwendigkeit fühlbar, dafs die Physiker photometrische Mittel entdecken, die einer gröfseren Genauigkeit fähig sind. In Ermanglung gewisserer Data halten wir es für überflüssig zu versuchen, ob sich durch eine Abänderung der Formel, oder vielmehr ihrer Coëfficienten, eine gröfsere Annäherung der berechneten Resultate an die beobachteten erreichen lasse.

§. IV. Betrachtungen.

9. Die Werthe von z und Γ in den Formeln (7) und (8) sind in der Weise ausgedrückt, dafs die Lichtstärke in der Mitte des normalen Spectrums ein Maximum sey,

wenn Γ gleich ist dem Radius oder der Einheit, und die Abscissen proportional in Theilen des halben Kreisumfangs π wachsen. Nimmt man $\lambda = \lambda_\mu \mp \frac{1}{3}\lambda_\mu$, so hat man aus der Formel (7):

$$z_{-1} = -\pi \qquad z_1 = \pi,$$

wonach, da $\lambda_\mu = 553{,}5$ die Abscissen, welche auf der einen und anderen Seite der Maximum-Ordinate dem halben Kreisumfang gleichkommen, der Wellenlänge $553{,}5 \mp 184{,}5$, d. h.

$$\lambda_{-1} = 369 \quad ; \quad \lambda_1 = 738$$

entsprechen. Diese beiden Werthe nähern sich hinreichend denjenigen Wellenlängen, bei welchen das Licht aufhört sichtbar zu seyn. Die diesen Wellenlängen entsprechenden Lichtstärken in den Punkten des normalen Spectrums würden kaum 0,006 der Maximumstärke erreichen, und diese Punkte würden von den ungewissen Gränzen, die in der Fraunhofer'schen Figur angegeben sind, kaum um $\frac{1}{60}$ der gesammten Länge des Spectrums abstehen. Erwägt man, dafs die Beobachtungen jenes geschickten Optikers mit grofser Sorgfalt angestellt sind, um noch mit dem Auge eine jede Spur von Licht wahrzunehmen, so kann man sagen, dafs für gewöhnlich die deutliche Sichtbarkeit des Lichts erzeugt wird von Wellen, deren Länge sich von 369 bis zu 738 Millionteln eines Millimeters erstreckt, oder vielmehr von Wellen, deren Länge von 1 bis 2 geht, und dafs diejenigen die lebhafteste Empfindung zu erzeugen vermögen, deren Länge 553,5 Milliontel des Millimeters oder das Anderthalbfache der kleinsten Wellenlänge beträgt.

10. Schliefslich will ich, nach Art von Newton, die Werthe der den Hauptstreifen entsprechenden Wellenlängen, mit denen der Töne der diatonischen Scale zusammenstellen.

c	d^b	*d.*	*e.*	*f.*	f^b.	*g.*	*a.*	*h.*	*c.*
1	$\frac{17}{25}$	$\frac{9}{8}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{25}{18}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{13}{8}$	2
$\frac{1}{738}$	$\frac{1}{683,3}$	$\frac{1}{656}$	$\frac{1}{590}$	$\frac{1}{553,5}$	$\frac{1}{531}$	$\frac{1}{492}$	$\frac{1}{443}$	$\frac{1}{393,5}$	$\frac{1}{369}$
A.	*B*	*C.*	*D.*	μ.	*E.*	*F.*	*G.*	*H.*	*I.*
738	688	656	589	553,5	526	484	429	393	369

Die beiden ersten Zahlenreihen bezeichnen die relativen Werthe der Töne, dabei das tiefere c durch die Einheit oder durch den Bruch $\frac{1}{738}$ ausgedrückt, so dafs die Nenner der zweiten Reihe die Saitenlängen, welche die respectiven Töne hervorbringen, vorstellen würden. Die dritte Zahlenreihe enthält die Werthe der den darüberstehenden Hauptstrichen entsprechenden Wellenlängen, ausgedrückt in Millionteln des Millimeters. Aus dem Vergleiche ersieht man, dafs die Wellenlängen an den Streifen *C, D, H* den Saitenlängen der Töne *d, e, h* wohl entsprechen, im Uebrigen aber nur eine Annäherung stattfindet. Diese Coïncidenz der dunklen Hauptstriche, sobald die Verhältnisse durch die geraden Nenner 4 und 8 ausgedrückt, und die Zähler ungerade sind, scheinen der Voraussetzung günstig, dafs die dunklen Striche durch Interferenz entstehen, und daher ist es bemerkenswerth, dafs dem *g* nur angenähert der Strich *F* entspricht, dessen Wellenlänge um $\frac{1}{60}$ kleiner ist als die Saitenlänge des entsprechenden Tons. Es ist indefs diese leere Speculation aufgegeben, bis wir zahlreichere und genauere experimentelle Data besitzen.

Zusatz. Ueber die Newton'sche Theorie des Spectrums.

Nimmt man die Länge von Newton's prismatischem Spectrum, Fig. 11, Taf. III. zur Einheit, und legt den Anfang der Coordinaten in den äufseren Punkt *O*, in den Abstand eins von der rothen Gränze, so sind die Abscissen *X* der Gränzen, an welchen die verschiedenen Farben aufhören, gegeben durch folgende Zahlen:

$$\begin{array}{cccccccc} X_o, & X_r, & X_a, & X_g, & X_v, & X_t, & X_i, & X_u \\ 1 & \frac{9}{8} & \frac{6}{5} & \frac{4}{3} & \frac{3}{2} & \frac{5}{3} & \frac{16}{9} & 2. \end{array}$$

Die Buchstaben *r, a, g* u. s. w. bezeichnen respective die Farben roth, orange, gelb, u. s. w.

Umgekehrt hat man:

$$\begin{array}{cccccccc} \frac{1}{X_o}, & \frac{1}{X_r}, & \frac{1}{X_a}, & \frac{1}{X_g}, & \frac{1}{X_v}, & \frac{1}{X_t}, & \frac{1}{X_i}, & \frac{1}{X_u} \\ 1, & \frac{8}{9}, & \frac{5}{6}, & \frac{3}{4}, & \frac{2}{3}, & \frac{3}{5}, & \frac{9}{16}, & \frac{1}{2}. \end{array}$$

Die

Die Längen λ der Accesse der diesen Gränzen entsprechenden Farben folgen, nach Newton, den Zahlenwerthen:

$$\begin{array}{cccccccc} \lambda_o, & \lambda_r, & \lambda_a, & \lambda_g, & \lambda_v, & \lambda_t, & \lambda_i, & \lambda_u \\ (1)^{\frac{2}{3}}, & (\tfrac{8}{9})^{\frac{2}{3}}, & (\tfrac{5}{6})^{\frac{2}{3}}, & (\tfrac{3}{4})^{\frac{2}{3}}, & (\tfrac{2}{3})^{\frac{2}{3}}, & (\tfrac{3}{5})^{\frac{2}{3}}, & (\tfrac{9}{16})^{\frac{2}{3}}, & (\tfrac{1}{2})^{\frac{2}{3}} \end{array} \quad . . (2)$$

Die Ausdehnung der Farben auf dem Umfang des Farbenkreises sind, nach Newton, proportional den folgenden Differenzen:

$$\varphi_r = 1 - \frac{X_o}{X_r} \; ; \; \varphi_a = 1 - \frac{X_r}{X_a} \; ; \; \varphi_g = 1 - \frac{X_a}{X_g} \text{ , etc.}$$

wodurch man hat:

$$\begin{array}{ccccccc} \varphi_r, & \varphi_a, & \varphi_g, & \varphi_v, & \varphi_t, & \varphi_i, & \varphi_u \\ \frac{1}{9}, & \frac{1}{16}, & \frac{1}{10}, & \frac{1}{9}, & \frac{1}{10}, & \frac{1}{16}, & \frac{1}{9} \end{array} \quad . . . . . (3)$$

Theilt man den Kreisumfang im Verhältnifs dieser Zahlen, so würden die Längen der Bogen *or*, *ra*, etc.

or.	*ra.*	*ag.*	*gv.*	*vt.*	*ti.*	*iu.*
60° 45′ ;	34° 11′ ;	54° 41′ ;	60° 46′ ;	54° 41′ ;	34° 11′ ;	60° 45′.

Das durch diesen Kreis vorgestellte Spectrum, geradlinig ausgebreitet, wie Fig. 12, Taf. III, würde Newton's normales Spectrum seyn. Dieses Spectrum hätte seyn Centrum in der Mitte das Grün, die Farben würden nach beiden Seiten hin symmetrisch vertheilt seyn, und die Accessen-Längen der Strahlen, die zweien gleichweit von der Mitte des Spectrums entfernten Farben entsprechen, würden ziemlich angenähert der zuerst von Blanc bemerkten Bedingung genügen, dafs ihr Product constant und gleich $(\frac{1}{2})^{\frac{3}{2}}$ wäre; diefs führt zur Gleichung:

$$\lambda_\phi = 511{,}6 \, (\tfrac{1}{2})^{-\frac{1}{3} \frac{\phi}{\pi}},$$

welche die Accessen-Länge λ_ϕ, entsprechend dem von der Mitte aus gezählten und gegen das rothe Ende hin positiv genommenen Bogen φ, in Millionteln des Millimeters angiebt.

Die drei Reihen (1), (2), (3), welche wir hier vereinigt haben, umfassen unter einem einzigen Gesichtspunkt die einfachen Relationen, durch welche Newton die verschiedenen Elemente des Spectrums sinnreich zu erkennen versucht hat.

Digitized by Google

III. *Christ. Doppler's neueste Leistungen auf dem Gebiete der physikalischen Apparatenlehre, Akustik, Optik und optischen Astronomie; dargestellt von Dr. B. Bolzano.*

Seit ich die in Bd. 60, S. 83 bis 85 dieser Annalen aufgenommenen »*Bemerkungen über die neue Theorie Professor* Doppler's, *in der Schrift: über das farbige Licht der Doppelsterne u. s. w.*,« eingesandt habe, sind von demselben Gelehrten bis jetzt nicht weniger als *zwölf Abhandlungen* [1]) an's Licht gestellt worden, deren jede manche neue, und einer ferneren Beachtung und Untersuchung werthe Gedanken darbietet. Da zu besorgen steht, dafs diese Abhandlungen nicht Allen, für die ihr Inhalt wichtig seyn mufs, zu Gesichte kommen, um so weniger, weil mehre derselben aus ihrem Titel eben nicht errathen lassen, was für verschiedenartige Gegenstände sie besprechen: so habe ich mich, aus bloſser Liebe zu einer Wissenschaft, deren Fortschritte seit einem halben Jahrhunderte bereits nie für mich gleichgültig gewesen sind, der kleinen Mühe unterzogen, hier eine kurze Uebersicht dieser Gedanken zu liefern. Ich habe mich hiebei nicht an die Ordnung, in der die Gegenstände in den Abhandlungen selbst vorkommen, sondern an ihren inneren Zusammenhang gehalten, und sie daher

1) Ich übergehe bei dieser Zählung absichtlich Doppler's im J. 1845 erschienene Abhandlung: „*Ueber die bisherigen Versuche des Aberrationsphänomens*," (die wie die übrigen, bis auf eine einzige unten anzuführende Ausnahme, aus den Abh. d. K. Gesellschafft d. Wissensch. in Prag besonders abgedruckt, und in Commission bei Borrosch und Andrä zu haben ist), weil hier doch eigentlich keine neue Lehre aufgestellt, sondern nur die Unhaltbarkeit der bisherigen Erklärungen jenes Phänomens gezeigt wird. Auch auf den Inhalt der in diesen Annalen selbst schon, Bd. 68, S. 1 bis 35, aufgenommenen Abhandlung Doppler's: „*Bemerkungen zu meiner Theorie des farbigen Lichtes der Doppelsterne* u. s. w." werde ich hier keine Rücksicht nehmen, weil ich voraussetzen darf, dafs sie den Lesern schon bekannt sey.

Digitized by Google

blofs nach den Wissenschaften, in welche sie zunächst gehören, abgetheilt; was mir für den Zweck dieser Blätter jedenfalls geeigneter schien.

I. Zur physikalischen Apparatenlehre.

Apparate, deren Gebrauch sich nicht blofs auf eine einzige Kunst oder Wissenschaft beschränkt, gehören eben deshalb nicht dieser einzigen an, und werden somit entweder in der Wissenschaft, auf deren Lehrsätzen ihre Einrichtung vornehmlich beruht, oder noch zweckmäfsiger in einer eigenen Wissenschaft, der wir den Namen der *physikalischen Apparatenlehre* geben, beschrieben. Zu den Maschinen, die Doppler bereits in früheren Jahren ersonnen [1]), kommen in den uns jetzt vorliegenden Abhandlungen nachstehende Apparate und Operationsmethoden hinzu.

1) Das von ihm sogenannte optische *Diastamometer* (optischer Fernmesser) [2]), eine Art Fernrohr, mit dem man die Entfernung jedes nicht allzufernen terrestrischen Gegenstandes durch blofses Anvisiren mit einer für die meisten Zwecke mehr als zulänglichen Genauigkeit erfährt; ein Werkzeug, das alle bisherigen Distanzmesser an Brauchbarkeit und an Bequemlichkeit entschieden übertrifft, und für die verschiedenen Zweige der practischen Feldmefskunst, der Kriegswissenschaft, der Seefahrtskunde und m. a. Künste und Lebenszwecke wichtige Dienste verspricht. Die Einrichtung beruht auf dem bekannten Umstande, dafs die von dem Objectivglase eines Fernrohrs erzeugten Bilder um desto näher an dessen Brennpunkt heranrücken, je mehr die Gegenstände sich entfernen; daher das Ocularglas dem Objectiv näher gerückt werden mufs, um den Gegenstand deutlich zu sehen, und eben aus dieser nöthig gewordenen

1) Hieher gehören besonders sein *Cyklograph* zur Verzeichnung von Kreisbögen mit sehr grofsem Halbmesser, und sein Instrument zur Verzeichnung der *Cartesischen Curven.*

2) Siehe die erste der *„zwei Abhandlungen aus dem Gebiete der Optik.“* Prag 1845.

Digitized by Google

Verschiebung ein Schlufs auf die Entfernung des Gegenstandes selbst gemacht werden kann. Die grofse Schwierigkeit, wie diefs mit einiger Genauigkeit geschehen kann, wenn, wie bei Entfernungen, die vielfach gröfser sind, als die Focalweite des Objectivglases, die Bilder kaum um ein Merkliches noch auseinanderrücken, sucht Doppler durch die höchst sinnreiche Einrichtung zu beseitigen, dafs er statt jedes der beiden einfachen Gläser, des Objectivs sowohl als des Oculars, eine Verbindung zweier Linsen setzt, deren eine convex, die andere concav ist, und zwar in solcher Weise, dafs die Zerstreuungsgläser *B* und *C*, Fig. 8, Taf. I, bedeutend stärker als die Sammellinsen *A* und *B* sind; daher sich das Bild, das *A* allein in *p* erzeugt hätte, durch *B* nach *o* versetzt findet; zu welcher Stelle hin die für ein gegebenes Auge unverrückt bleibende Verbindung der Gläser *C* und *D* in der Ocularröhre so nahe geschoben wird, bis man den Gegenstand ganz deutlich sieht; worauf dann eine am äufseren Theile des Apparats längs *op* angebrachte Scale die Entfernung des Gegenstandes angiebt. Man begreift bald, wie ein so eingerichtetes Fernrohr bei sehr mäfsiger Länge dasselbe leisten könne, was eines aus zwei Convexlinsen bei einer ungemein grofsen Länge noch kaum geleistet hätte. Weil übrigens, wie sich die Bilder entfernterer Objecte hinter einem convexen Glase zusammendrängen, so umgekehrt die Bilder sehr nahe (innerhalb der Brennweite) liegender Gegenstände weiter als diese selbst auseinandertreten: so übersah es Doppler auch nicht, dafs dieser Umstand benutzt werden könne, um kleine und in die Tiefe gehende Abstände zu messen; wie diefs z. B. zu der Bestimmung der Tieflage einzelner Organe bei Infusorien oder vegetabilischer Gebilde, zur Messung der Unebenheiten rauher Körper und in so manchem anwendbar wäre, wo eine andere Messungsmethode nicht anderen Falle, erwünscht werden kann. Indessen begnügt er sich hier nur mit der Andeutung dieses Gedankens, wie er denn überhaupt am Schlusse geschickte Optiker auffordert, seine diefsfälligen Ideen erst durch Versuche vollständiger zu erproben.

Digitized by Google

2) *Ein Mittel, periodische Bewegungen von ungemeiner Schnelligkeit wahrnehmbar zu machen und zu bestimmen* [1]).

Betrachten wir einen in periodisch wiederkehrender Bewegung begriffenen Gegenstand durch eine mit einer Oeffnung versehene Scheibe, die sich in gleicher Zeit herumdreht: so ist klar, dafs unser Auge den Gegenstand immer nur in derselben Phase seiner Bewegung und an derselben Stelle erblickt. Erfolgen nun diese congruirenden Eindrücke auf das Auge innerhalb einer Zeit, die kürzer ist als die bekannte Nachwirkung eines Lichteindrucks währt, d. h. ist jene Umdrehungszeit kürzer als 0,35 Sec.: so erscheint uns der Gegenstand ganz, als ob er ruhte, in seiner eigenthümlichen Gestalt und Farbe. Das ist auch noch der Fall, wenn sich die Scheibe langsamer als das Object bewegt, doch so, dafs ihre Umlaufszeit genau ein Vielfaches von jener des Objects, und jedenfalls auch noch kürzer als 0,35 Sec. ist. Dieser Umstand nun erschliefst uns die Möglichkeit, Bewegungen von jeder auch noch so grofsen Geschwindigkeit der sinnlichen Wahrnehmung und Berechnung zugängig zu machen, sofern nur auch die Bewegung der Scheibe gehörig regulirt und ihre Geschwindigkeit gemessen werden kann. Zu diesem Zwecke räth der Verf., eine mit einer oder auch mehreren gleich weit abstehenden Oeffnungen versehene Scheibe an das gezähnte Drehrad der *Sirene von* Cagniard de la Tour zu befestigen, und diese durch Zuführung von Luft in eine allmälig zunehmende Bewegung zu versetzen, während man durch die vor dem Auge vorübereilenden Oeffnungen nach dem bewegten Objecte sieht. Der Umstand, dafs wir uns schon durch die sich immer gleich bleibende Tonhöhe von der gleichförmigen Bewegung der Scheibe versichern, die Anzahl ihrer Umdrehungen aber durch den angebrachten Zählapparat ermitteln können, läfst erwarten, dafs wir die periodische Bewegung des Objects mit einem hohen Grade von Verläfslichkeit werden bestimmen können. In vielen Fällen wird

1) Siehe die *zweite der nur erwähnten „Abhandlungen a. d. Gebiete der Optik.* (Das Mittel ist übrigens nicht neu, unter Anderen schon von Savart angewandt worden. *P.*)

es auch dienlicher seyn, statt die Wahrnehmung des Objects periodisch zu unterbrechen, die Quelle der Beleuchtung selbst in eine periodisch intermittirende zu verwandeln; wozu nur nöthig ist, die rotirende Scheibe unmittelbar vor der Lichtquelle anzubringen, und dafür zu sorgen, dafs dem Objecte nur durch die Oeffnung der Scheibe Licht zukomme.

3) Manchen gewifs sehr dankenswerthen *Beitrag zur Kunst des Schleifens* im Allgemeinen, und insbesondere *der Gläser und Metallspiegel* liefert uns Doppler [1]), indem er nachweist:

a) dafs es in allen denjenigen Fällen, wo es sich darum handelt, eine möglichst glatte (spiegelnde) Oberfläche zu erzeugen, zweckmäfsig sey, den sogenannten *Schleifer* nie *so stark* anzudrücken und nie so schnell fortzuführen, dafs die Theilchen des Schleifmittels (z. B. des Schmergels) in den zu schleifenden Körper sich gleichsam einhaken und auf denselben somit als eine Art von Feile einwirken; sondern vielmehr dahin zu sehen, dafs diese Theilchen immer in einer *rollenden* Bewegung fortgleiten.

b) Es wird mit Berufung auf hierüber angestellte eigene sowohl als fremde Erfahrungen bewiesen, dafs es ein Vorurtheil sey, man könne bei einer blofs rotirenden Bewegung des Schleifers *keine vollkommene Glätte* erreichen, weil sich stets Streifen oder Ringe, oder ein sogenannter Strich erzeuge. Doch wird empfohlen,

c) so oft es thunlich ist, für den Schleifer ein gleiches Material, z. B. Glas bei Gläsern zu mahlen; ingleichen

d) denselben von Zeit zu Zeit in die Höhe zu heben, dafs neue Schleiftheilchen unter ihn kommen. Es wird ferner

e) erwiesen, dafs es in allen Fällen, wo keine ebene oder sphärische Oberfläche erzeugt werden soll (also

1) In der reichhaltigen Abhandlung: „*Ueber eine wesentliche Verbesserung des katoptrischen Mikroskops;* mit sechs lithographirten Tafeln. Prag 1845."

Digitized by Google

z. B. bei *Ellipsoiden*) nöthig sey, sich eines Schleifers zu bedienen, der dem zu schleifenden Körper nur eine Art von *Spitze* darbietet;

f) dafs man diesen Schleifer nie in der Richtung der Normale, sondern in *schiefer Richtung* auf die zu bildende Fläche müsse einwirken lassen; so zwar, dafs

g) jede Stelle der Fläche, die eine andere Krümmung hat, auch von einer anderen Stelle des Schleifers berührt wird.

4) Sind die so eben in Aussicht gestellten Fortschritte in der Kunst des Schleifens errungen, so wird auch eine bis nunmehr unerreichbare Vervollkommnung unserer *katoptrischen* sowohl als *dioptrischen Sehwerkzeuge* ermöglicht. Es kann nämlich nicht ferner gezweifelt werden an der Möglichkeit, Spiegel sowohl als Gläser von jeder beliebigen Krümmung ihrer Oberflächen zu liefern. Doppler begnügt sich, ein Paar zu diesem Zwecke geeignete Maschinen zu beschreiben, am genauesten Eine zur Schleifung *elliptischer Spiegel*, gleichviel *nach welchem* aus einer Ellipse entnommenen *Bogenstücke* sie gekrümmt seyn sollen. Ein Umstand von grofser Wichtigkeit, weil — wie gezeigt wird — keineswegs der um den Scheitel des Ellipsoïds, sondern ein nach der beabsichtigten Vergröfserung verschieden gelegener Theil zwischen den beiden Axen die tauglichste Krümmung für einen *katoptrischen Spiegel* darbietet.

5) In Beziehung auf Spiegel empfiehlt uns der Verf. [1]) auch noch ein eigenes Gemisch aus *Silber und Zink*, welches nach seinen hierüber angestellten Versuchen den höchsten Grad der Politur annimmt; und räth auch, sie möglichst dünn und in eisernen Formen von bedeutender Masse zu giefsen, damit die *Abkühlung* möglichst beschleunigt werde.

6) Das von der Form dieser Spiegel No. 4 Gesagte gilt übrigens in seinem ganzen Umfange erst, wenn die von Doppler hier zuerst vorgeschlagene *Construction* der katoptrischen Sehwerkzeuge befolgt wird, bestehend darin,

1) In Heufsler's Zeitschrift. Mittheilungen v. J. 1844. S. 389.

dafs man statt zweier, nur einen einzigen Spiegel gebraucht, den man so stellt, dafs der vom Gegenstande kommende Strahl schief, ungefähr unter einem Winkel von 45° einfällt, und der reflectirte mit ihm sonach einen *rechten Winkel* bildet. Durch diese bei Fernröhren eben so wie bei Mikroskopen anwendbare Einrichtung werden, selbst wenn die sphärische Gestalt noch immer beibehalten wird, folgende Vorheile erreicht:

α) die erzeugten Bilder besitzen wegen der nur einmaligen Reflexion eine bedeutend gröfsere Lichtstärke; und haben

β) besonders in der Mitte des Gesichtsfeldes nicht jene Dunkelheit, worüber man bei den bisherigen katoptrischen Werkzeugen klagt;

γ) sind von den Schwierigkeiten und Fehlern befreit, die eine genaue Zusammenstellung der beiden Spiegel verursacht;

δ) da alle Strahlen hier schief auffallen, so werden sie (wie bekannt) nicht nur *vollständiger*, sondern auch *regelmäfsiger* zurückgeworfen, da ja selbst Flächen, die bei senkrecht auffallenden Strahlen gar keine Spiegelung zeigen, spiegeln, sobald sie schief gehalten werden.

Bei der *elliptischen* Form erhalten überdiefs

ε) die durch das Ocular angesehenen Bilder einen viel höheren Grad von Vollkommenheit, da sie von den Fehlern der Kugelabweichung frei sind.

ζ) Die *Mikroskope* aber werden wegen der gröfseren Entfernung des Objecttisches vom Tubus eine noch viel bequemere Beleuchtung als selbst jene von Amici verstatten.

η) *Spiegelfernröhre* endlich, nach diesem Princip erbaut, müssen an Lichtstärke sowohl als an Präcision des Bildes die Teleskope Newton's, Gregory's und Cassegrain's weit übertreffen; und es ist in der That zu bewundern, dafs man es auch bei Anwendung des Paraboloïds zu Brenn- oder Beleuchtungsspiegeln

Digitized by Google

bisher noch unterliefs, eine andere als die Scheitelparthie zu benutzen.

7) Nachdem der Verfasser die Gründe angegeben, warum er beim *Fernrohre* eine beträchtlich höhere Vervollkommnung, namentlich eine bedeutend stärkere Vergröfserung des Bildes, als eben jetzt schon durch Herschel's und Rofs's *Riesenteleskope* geleistet worden ist, kaum mehr für möglich erachte, beklagt er, wie uns däucht, sehr mit Recht, dafs hinsichtlich auf das *Mikroskop* (von dessen Vervollkommnung sich doch die Naturkunde, die Heilkunst und mehrere andere Wissenschaften die wichtigsten Dienste versprechen können), nicht einmal dasjenige geleistet worden sey, was man füglich schon auf dem bisherigen Standpunkte der Wissenschaft zu leisten vermocht hätte. Er spricht nun den sehr billigen Wunsch aus, dafs man, nachdem wir bereits so viele mit Königlicher Munificenz errichtete und mit den kostbarsten Instrumenten ausgerüstete Tempel Uraniens haben, endlich auch ein mikroskopisches Observatorium mit einem *Riesenmikroskope* erbauen möge. Nach seinem Vorschlage wäre hiezu nichts weiteres erforderlich als ein einstöckiges Gebäude von etwa 40° Länge, und nöthigenfalls selbst nur 5° Breite; in dessen erstem gegen Süden gelegenen ebenerdigen Zimmer sich der Objectivtisch befände, versehen mit allen möglichen Beleuchtungsapparaten für durchscheinende sowohl als dunkle Gegenstände (bei welcher Gelegenheit der Verf. erinnert, dafs er ein Mittel kenne, das Sonnenlicht mit Absonderung fast all seiner Wärmestrahlen zu concentriren). In dem unmittelbar über diesem befindlichen Zimmer des ersten Stokkes wäre der einzige unter einem Winkel von 45° schief gestellte Spiegel, der etwa 20 Mal vergröfsern würde, wenn er eine Brennweite von 2° hätte, wobei er etwa 2′ lang und 14″ breit seyn könnte. Das Licht von den Objecten fiele durch ein hinreichend grofses Loch in dem Fufsboden auf diesen Spiegel, und würde in einer nahezu horizontalen Richtung in den anstofsenden finsteren Gang geworfen, an dessen Ende es durch einen Oculareinsatz von etwa

Digitized by

1000facher Vergröfserung aufgefangen, dem Auge den Gegenstand in einer 20000fachen linearen Vergröfserung darstellen würde. Ein solches Riesenmikroskop würde nun nebst den schon No. 6 erwähnten noch folgende Vortheile gewähren:

α) Den zu betrachtenden Objecten könnte jeder nur immer beliebige Grad der Beleuchtung durch Sonnen- oder Hydrooxygengas-Licht ertheilt werden.

β) Darum, und wegen ihrer im Vergleiche zur Entfernung vom Spiegel aufserordentlichen Kleinheit, würden sie ein sehr helles und vollkommen scharf begränztes physisches Bild dem Ocular darbieten.

γ) Auch wäre das Gesichtsfeld hier ein viel weiteres, und es würden somit kleine sich bewegende Körper, wie Infusorien, sich nicht gleich wieder der Beobachtung entziehen; ja es könnten selbst gröfsere Körper, z. B. Glieder des menschlichen Leibes, in ihren organischen Veränderungen mikroskopisch beobachtet werden, woraus sich vielleicht gar manche Aufschlüsse über die Natur gewisser Krankheiten, und Mittel zu ihrer Diagnose sowohl als Heilung ergeben würden u. s. w.

8) *Ein Apparat, um jede noch so geringe Abweichung eines Lichtstrahls von seiner Bahn auf das Genaueste zu messen.* [1]) Die Sache beruht auf dem sehr einfachen Gedanken, dafs ein Lichtstrahl QT (Fig. 9, Taf. I), der auf eine spiegelnde Cylinderfläche so auffällt, dafs er sie in T entweder genau oder doch nahezu berührt, durch die geringste Ablenkung in seiner Richtung QM von derselben Fläche dergestalt reflectirt wird, dafs seine neue Richtung Mm mit der ersten einen vielfältig gröfseren Winkel $moT = \omega$ bildet, als der ursprüngliche Ablenkungswinkel $TQM = \varrho$ war. Ist nämlich die Entfernung $QT = a$, der Halbmesser $CT = r$, so findet sich, ϱ und ω in Secunden ausgedrückt:

1) In der letzten der „*drei Abhandlungen aus dem Gebiete der Wellenlehre* u. s. w. Prag 1846.“

Digitized by Google

$$\omega = 648000 - [2 . arc. \sin(\cos. \varrho - \frac{a}{r} \sin \varrho) + \varrho]$$

und wenn man $\cos \varrho$ vernachlässigen kann:

$$\omega = 2 arc. \cos \left(1 - 0{,}0000048481 \frac{a \varrho}{r}\right) - 1.$$

Also z. B. wenn $a = 50''$, $r = 0'',5$ und der Winkel ϱ nur 0,001 Sec. beträgt, so ist $\omega = 1294$ Sec., d. h. 129400 Mal so grofs als ϱ. Und wenn dieser Strahl von da auf einen zweiten spiegelnden Cylinder von derselben Gröfse fiele, wo aber a nur $= 12''$ wäre, so erhielte man einen Ablenkungswinkel, der ϱ schon mehr als 22 Millionen Mal überträfe. Doppler wählt nun zu seinem Mefsapparat in der That zwei Cylinder *A* und *B* (Fig. 10, Taf. I) von 1 Zoll Durchmesser, beide in Nuthen beweglich, deren die eine $a\alpha$ auf den Strahl *QT*, dessen Ablenkung gemessen werden soll, nahezu senkrecht, die andere $b\beta$ nahezu ihm gleichlaufend ist. Erst stellt man *A* so weit zurück, dafs es vom Strahle noch nicht berührt wird, zieht den Cylinder *B* in seiner Nuthe gegen β zurück, und giebt der Diopter *O* eine solche Lage, dafs der von *B* irgendwo in *G* reflectirte Strahl *GH* durch sie gesehen wird; worauf man den Cylinder *A* mittelst einer Stell- und Mikrometerschraube dem Strahle *QT* wieder so sehr nähert, als es nur möglich ist, ohne eine Ablenkung desselben zu bewirken. In dieser Stellung nun läfst man beide Cylinder, bis jene den Strahl *QT* aus seiner Lage verrückende Ursache eingewirkt, und ihn aus *QT* in *QM* versetzt hat. So klein auch der Winkel *TQM* seyn mag, wird doch der Winkel *QRL* grofs genug seyn, um ihn zu messen, und rückwärts aus ihm den ersteren zu berechnen.

9) Endlich beschreibt Doppler [1]) ein *Photometer oder einen Apparat zur Messung der Lichtintensitäten*, von dem er in der Folge einen höchst wichtigen Gebrauch macht. Diefs Instrument besteht aus einer matt schwarzen Platte aus Blech oder sonstigem Material *ab* (Fig. 11) von etwa 8 bis 12" Länge und etwa 8" Breite mit einer Querwand

1) In den „*Beiträgen zur Fixsternkunde.* Prag 1846. S. 5 u. ff."

bei *b*, deren veränderliche Breite *cd* so verkürzt werden kann, bis der Beobachter, der das mit einer Handhabe bei *h* nach unten zu, und bei *a* durch eine sattelähnliche Vertiefung zur Aufnahme des Gesichtsvorsprungs versehene Instrument vor sich nimmt, einen entfernten Gegenstand mit beiden Augen zu sehen beginnt, und demnach mit jedem einzeln nur die Hälfte des ganzen Gesichtsfeldes übersieht. In *o* und *o'* sind Dioptern mit veränderlichen, doch genau meſsbaren Aperturen angebracht. Zu diesem Zwecke schlägt Doppler vor, diese Oeffnungen nicht kreisrund, sondern rechteckig einzurichten, etwa indem man zwei über einander liegende feine Doppelplättchen so anbringt, daſs sie sich mittelst Mikrometerschrauben nähern und entfernen lassen, und eine bequeme Ablesung der Seiten des Rechtecks gestatten. Bei Gegenständen, die mit freien Augen gar nicht mehr sichtbar sind, wird man statt bloſser Dioptern zwei möglichst gleiche Fernröhre anzubringen haben.

Dieſs Werkzeug nun dient zur Messung der Lichtintensitäten zweier Objecte, deren das Eine durch das Eine, das andere gleichzeitig durch das andere Auge gesehen werden kann, wenn man die Aperturen so lange ändert, bis beide Objecte einen ganz gleichen Eindruck auf das Auge machen, wo dann begreiflich aus der Verschiedenheit der dazu nöthigen Aperturen auf die verschiedene Intensität des Lichts der Objecte geschlossen werden kann. Wie man sich zu helfen habe, wenn die Empfindlichkeit der Augen für das Licht ungleich ist, muſs man bei dem Verf. selbst nachlesen. [1])

1) Nebst den hier aufgezählten hat Doppler's fruchtbares Talent noch mehrere andere Maschinen und Apparate erdacht, die theils schon in der Wirklichkeit ausgeführt, ihre Brauchbarkeit erprobten, theils in Modellen oder nur in Beschreibungen dem Gutachten der Prager K. Gesellschaft der Wissensch. vorgelegt wurden, ohne dem gröſseren Publico bisher noch bekannt geworden zu seyn. Ich will nur einige hievon nennen. Ein *Gesichtswinkelmesser* (Ommato-gonio-meter) miſst mit der gröſsten Schnelligkeit den Gesichtswinkel, unter welchem sich ein Paar Objecte unserem Auge dargeboten haben; eine *Kniehebel- und eine Hebladen-Presse* von eigenthümlichen Baue; davon die erste be-

Digitized by Google

II. Zur Akustik, Optik und allgemeinen Wellenlehre.

1) Die sehr einleuchtende Wahrheit der allgemeinen Wellenlehre, auf welche **Doppler** zuerst aufmerksam machte [1]), dafs nämlich die Einwirkung, die ein in Wellenbewegung begriffenes Mittel, auf einen diese Wellen auffangenden Gegenstand ausübt, eine Veränderung erfahren müsse, wenn dieser Gegenstand selbst, oder das Mittel oder das die Wellen erregende Object ihre gegenseitige Stellung mit einer Geschwindigkeit ändern, die nicht ganz unbeträchtlich ist im Vergleiche zu dem bei dieser Wellenbewegung stattfindenden Geschwindigkeiten, — ist zu viel umfassend und zu fruchtbar in ihren Anwendungen, als dafs sie durch das Wenige, was **Doppler** darüber in jener Abhandlung, oder in seinen Bemerkungen dazu [2]) gesagt, hätte erschöpft werden können. Wieder nur einige besondere Fälle also jetzt zunächst in Beziehung auf den *Schall*, betrachtet **Doppler** unter der Ueberschrift: *Methode, die Geschwindigkeit, mit der die Luftmolekel beim Schalle schwingen, zu bestimmen.* [3]) Eine Locomotive Q fährt auf geradliniger Bahn von B über A gegen C (Fig. 12, Taf. I). An dem Orte A, wo die Maschine bereits eine gleichförmige Geschwindigkeit $=a$ erreicht hat, steht ein Beobachter, der aufmerkt, an welcher Stelle Q der Ton eines mit der Maschine selbst forteilenden Toninstruments einen ganz gleichen Eindruck auf sein Ohr macht, wie der Ton eines in A aufgestellten, das jenem ganz gleich tönt.

reits im Grofsen ausgeführt in einer Fabrik den gehegten Erwartungen bestens entspricht; ein Instrument zur Construction der *Eisenbahncurven;* ein Mikroskop, bei welchem der Gegenstand, so nahe er auch der stärkeren Vergröfserung wegen an das Objectivglas herangerückt werde, dennoch *von oben herab* so intensiv, als man nur immer wünscht, beleuchtet werden kann; u. a.

1) In der Abhandlung: „*Ueber das farbige Licht* u. s. w.“

2) In diesen Annalen, Bd. LXVIII, S. 1 bis 35.

3) In der ersten v. d. „*drei Abh. a. d. Gebiete der Wellenlehre* u. s. w.“

Bezeichnen wir durch V die Geschwindigkeit, welche die durch das Instrument in Schwingung versetzten Lufttheilchen in der zur Einheit angenommenen Entfernung von demselben im Punkte ihrer ursprünglichen Ruhelage (wo jene Geschwindigkeit am gröfsten ist) erreichen, und die Entfernung BA durch L, so ist die Intensität des Schalles, den das in B ruhende Instrument in A haben mufs, $I = \mu \frac{V^2}{L^2}$ und die des Instruments in Q, wenn die Entfernung in $QA = l$, in eben diesem Orte A, $I' = \mu \frac{(V-a)^2}{L^2}$, wo μ einen constanten Factor bezeichnet. Wenn also I und I' einander gleich sind, findet sich $V = \frac{aL}{L-l}$.

Ich übergehe das Uebrige, zumal sich voraussetzen läfst, der Leser werde die Möglichkeit der Lösung auch der letzten Aufgabe in dieser Abhandlung von selbst schon begreifen: auf welche Weise nämlich ein Blinder, der nichts anderes, als die bald steigenden, bald niederfallenden Intensitäten eines in einer Ellipse mit gegebener Geschwindigkeit sich fortbewegenden Toninstruments beobachtet, die Elemente dieser Ellipse zu bestimmen vermöchte. Jedem fällt ein, auf welche ähnliche Aufgabe in der Astronomie diefs deute.

2) Eine andere, von Doppler zuerst zur Sprache gebrachte [1]) Wahrheit lautet, dafs jeder Wellenstrahl, der in ein *rotirendes Medium* einfällt, während der Zeit seiner Bewegung durch dasselbe, nebst der bei seinem Ein- und Austritte etwa stattfindenden *gewöhnlichen* Brechung noch eine eigene Ablenkung erleide, welche zunächst nur *in der Rotation des Mediums* begründet ist, und um so bedeutender wird,

a) je gröfser die Winkelgeschwindigkeit dieser Rotation,

1) In der Abhandlung: „*Ueber eine bei jeder Rotation des Fortpflanzungsmittels eintretende Ablenkung der Licht- und Schallstrahlen* u. s. w. Prag 1844."

b) je länger der Weg, welchen der Strahl in dem Medio durchläuft, und

c) je geringer die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Strahles in diesem Medio ist.

Doppler nennt diese Ablenkung die *rotatorische*, und es ist offenbar, dafs der Ablenkungswinkel ϱ, wenn die Länge des Weges in dem Mittel in Meilen $=d$, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit darin gleichfalls in Meilen $=a$, und die Umdrehungszeit des Mediums in Secunden $=t$ ist:

$$\varrho = \frac{1296000}{t} \cdot \frac{d}{a}$$

sey.

3) Ist der in Rede stehende Wellenstrahl von einer so *zusammengesetzten* Natur, wie das Licht, d. h. besteht er aus Strahlen, die eine verschiedene *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* haben, so begreift man leicht, [1]) dafs diese rotatorische Ablenkung auch eine *Zerstreuung* jener verschiedenartigen Strahlen zur Folge haben müsse. Es ist nämlich, wenn α und α' die beziehungsweisen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zweier sich durch dasselbe Mittel bewegenden Strahlen sind, der Unterschied ihrer Ablenkungswinkel oder die Dispersion $P = \frac{1296000}{t}\left(\frac{\alpha - \alpha'}{\alpha\alpha'}\right) d.$

Doppler bemerkt, dafs durch blofse rotatorische Ablenkung zuweilen sogar eine Reflexion in sich selbst; in anderen Fällen eine Dispersion *nach allen Richtungen* hervorgebracht werden könne; dafs parallele Strahlen nach ihrem Austritte durch blofse rotatorische Brechung divergent werden, dafs endlich selbst *Interferenzphänomene* zum Vorschein kommen können, u. m. A.

4) Besonders wichtig ist die Anwendung, die Doppler von diesen Lehren zu einer entscheidenden *Prüfung der neueren Undulationslehre* beibringt. Es seyen etliche, etwa fünf gläserne und eben so viele spiegelmetallene Cylinder von ungefähr 2″ Durchmesser so zusammengestellt, dafs ein homogener Lichtstrahl, den man in möglichst cen-

1) S. d. zweite der schon erwähnten „*drei Abhandlungen* u. s. w.“

traler Richtung auf den ersten gläsernen Cylinder leitet, bei ruhendem Mechanismus nach seinem Austritte möglichst tangentiell auf einem nicht allzu nahen fixen Metallcylinder auffällt, von welchem reflectirt, er den zweiten Glascylinder abermals möglichst diametral trifft u. s. w. Hinter dem letzten Spiegelcylinder befinde sich eine Diopter, die so fixirt wird, dafs bei unbewegtem Mechanismus das Auge den Lichtstrahl wahrnimmt. Setzt man hierauf die Glascylinder in Bewegung, so mufs, wenn diese auch noch lange nicht so schnell ist, als die zu einem ähnlichen Zwecke von Hrn. Dr. Ballot [1]) verlangte, der Strahl verschwinden, und eine andere Stellung für die Diopter aufgesucht werden. Aus dieser Ortsveränderung der Diopter läfst sich nun auf die bei dem Strahle stattgefundene rotatorische Brechung schliefsen. Und stellt man solche Versuche mit den verschiedenfarbigen Lichtstrahlen an, so mufs es sich zeigen, ob diesen eine ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit zukomme, wie es die neue Undulationslehre will, oder nicht.

5) Noch eine bisher unbeachtet gebliebene Veränderung in den Wellenstrahlen mufs nach Doppler's gewifs begründeter Bemerkung eintreten, unmittelbar an der Stelle, *wo zwei Fortpflanzungsmedien, selbst zwei ganz gleichartige, aneinandergränzen,* oder wo auch nur Ein solches Medium an *einen Körper mit reflectirender Oberfläche gränzt, so oft sich beide in einer relativen Bewegung* (von hinlänglicher Geschwindigkeit) *gegen einander befinden.* Diese Veränderung, wiefern sie (was der gewöhnlichste Fall seyn mufs) auch auf die Richtung des Strahles sich erstreckt, und bald in einer Brechung, bald in einer völligen Reflexion desselben besteht, nennt Doppler die *motorische Brechung* oder *Reflexion;* begnügt sich jedoch [2]) nur die einfachsten hier möglichen Fälle in Betracht zu ziehen, indem

1) In diesen Annalen, Bd. 66, S. 321.

2) In der letzten der „*drei Abhandlungen a. d. Gebiete der Wellenlehre* u. s. w.“

Digitized by Google

dem er das Medium, aus dem der Wellenstrahl herkommt, als *ruhend*, und den angränzenden Körper, der entweder ein gleichartiges Medium oder ein reflectirender ist, in einer blofs *geradlinigen* Bewegung annimmt. Hier nun glaubt er *beim Schalle*, wo es geständlich nur longitudinale Schwingungen giebt, mit aller Zuversicht behaupten zu dürfen, dafs ein Schallstrahl, der aus einer ruhenden Luftschicht an eine bewegte (sey es auch übrigens völlig gleichartige), in senkrechter Richtung anlangt, hier nicht in derselben, sondern in derjenigen Richtung fortschreiten werde, welche die aus seiner bisherigen Geschwindigkeit und der des neuen Mediums hervorgehende Resultante angiebt. Unter dieser Geschwindigkeit des Schallstrahles will er jedoch hier nicht seine *Fortpflanzungs*- sondern seine *Schwingungsgeschwindigkeit*, nämlich diejenige verstanden wissen, welche die Luftmolecule in ihren anfänglichen Ruhelagen haben. — Fällt aber der Schallstrahl auf eine *reflectirende* Oberfläche, so wird in ähnlicher Weise behauptet, dafs seine Reflexion nicht in sich selbst, sondern in derjenigen Richtung erfolgen werde, welche wir durch Zusammensetzung seiner entgegengesetzten Bewegung mit der des reflectirenden Körpers erhalten. Doppler trägt auf Versuche an, durch welche diefs Alles auf einer Eisenbahn erprobt werden könne, und meint, dafs wir auf diese Art auch einen Aufschlufs auf die Molecularbewegung der Lufttheilchen, wohl gar auf ihren Abstand von einander, gewönnen. Aehnliche motorische Ablenkungen, meint er, müssen auch *bei dem Lichte* stattfinden; obgleich er das wegen der eigenthümlichen Ansicht, welche so manche Vertheidiger der Undulationstheorie über die *Lateralschwingungen* des Lichts aufgestellt haben, nicht mit gleicher Zuversicht zu behaupten wagt. Um aber hierüber zu einer Entscheidung, und dadurch auch zu klareren Begriffen über die Natur des Lichts zu gelangen, verweist er auf den Weg der Beobachtung; und es ist in der That kaum zu bezweifeln, dafs durch den I., 8) beschriebenen Apparat ein Mittel dargeboten sey,

Digitized by Google

das Vorhandenseyn einer motorischen Ablenkung beim Lichte, wäre sie auch noch so gering, wahrzunehmen [1]).

6) Wenn wir unter der *Optik*, wie es ihr Name sogar erheischt, nicht eine bloſse Lehre vom *Lichte*, sondern auch vom *Sehen* selbst verstehen, so gehört auch folgende Entdeckung Doppler's [2]) recht eigentlich zur *Optik*. Jeder Gegenstand, dessen auf die in unserem Auge befindliche Netzhaut entworfenes Bild so klein ausfällt, daſs es nur eine einzige ihrer Papillen einnimmt, wird eben deshalb von uns als etwas Einfaches, daran wir keine Mehrheit der Theile, und darum auch keine Umgränzung und Gestalt unterscheiden, wahrgenommen. Zu dieser Entdeckung (welche ganz analog mit einer anderen Beobachtung ist, nach der auch unser *Tastsinn* an eine ähnliche Gränze gewiesen ist; indem wir nur dann das Gefühl von zwei auf uns einwirkenden Gegenständen erlangen, wenn zwei verschiedene Papillen unserer Gefühlsnerven gleichzeitig angegriffen werden) gelangte Doppler durch eine sehr einfache Vergleichung. Es war ihm nämlich von der einen Seite bekannt, daſs man den *kleinsten Gesichtswinkel*, unter dem unser Auge ein Object nur noch als einen untheilbaren Punkt erblickt, auf ungefähr 40 Sec. schätze; und von der anderen Seite wuſste er, daſs der Durchmesser einer Ner-

1) In einer noch ungedruckten Abhandlung, die jedoch schon am 18. Juni 1846 in einer Sitzung der physikalisch-mathematischen Section der Prager Gesellschaft der Wissenschaften vorgelesen wurde, hat Doppler auch schon die Erfolge betrachtet, welche zum Vorschein kommen, wenn zwar die Quelle der Wellenbewegung und der Beobachter ruhen, aber das Fortpflanzungsmittel sich bewegt, oder auch das gerade Gegentheil statthat. Offenbar sind dieſs Voraussetzungen, welche nicht nur *beim Schalle* wenn er vom Winde fortgetragen wird, ingleichen bei den Wellenbewegungen des *Wassers* und anderen tropfbaren Flüssigkeiten gar oft vorkommen; sondern die auch beim *Lichte* im Weltraume, wenn einzelne Parthien des Aethers oft mit namhafter Geschwindigkeit sich fortbewegen, eintreten müssen. Die gefundenen Ergebnisse sind äuſserst merkwürdig, und erklären manche bisher schon wahrgenommene Erscheinung.

2) In den „*Beiträgen zur Fixsternkunde.*"

venpapille der Retina nur etwa $\frac{1}{8000}$ Par. Zoll betrage. Indem er nun berechnete wie grofs der Bogen sey, den zwei aus dem Mittelpunkte der Krystalllinse unter einem Winkel von 40 Sec. gezogene Halbmesser an der Retina einschliefsen, fand sich der eben erwähnte Durchmesser einer Papille.

7) Diese rein physikalische Entdeckung veranlafst Doppler zu sagen, *dafs die jodirte Daguerre'sche Platte eine beträchtlich gröfsere Empfindlichkeit für das Licht äufsere, als unser menschliches Auge;* womit er freilich nichts Anderes meint, als dafs diese Platte Lichteindrücke aufnehme von Gegenständen, die, von der Platte aus betrachtet, sich unter einem bedeutend kleineren Gesichtswinkel als 40 Sec. sind, darstellen müfsten. Er schliefst diefs, weil die feinen Quecksilberkügelchen, welche die Einwirkung des Lichts auf der Platte niederschlägt, einen viel kleineren Durchmesser als $\frac{1}{8000}$ Zoll haben [1]). Dieser Umstand nun läfst sich, wie Doppler zeigt, zur *Vervollkommnung unserer Sehkunst*, namentlich zur Beobachtung solcher Objecte benutzen, die ihrer Entfernung wegen unter einem Gesichtswinkel $< 40''$ erscheinen. Richten wir nämlich auf einen solchen Gegenstand ein Fernrohr, und schieben an der Stelle, wo sich das Bild des Objects erzeugt, eine jodirte Silberplatte ein, so wird sich auf dieser ein aus kleinen Quecksilberkügelchen zusammengesetztes Bild jenes Gegenstandes entwerfen. Und da diese Kügelchen eine sehr starke Beleuchtung vertragen und ein sehr starkes Reflexionsvermögen besitzen, so wird es möglich seyn mit einem guten Mi-

1) Ich erlaube mir zu bemerken, dafs neuere Versuche, die Hr. Corda in Gegenwart Mehrer angestellt hat, dasjenige, was Doppler über diesen Gegenstand a. a. O., S. 18, sagt, näher dahin berichtigt haben, dafs die gröfsten, in dem dunkeln Theile eines Daguerrotyp-Bildes befindlichen Quecksilberkügelchen bereits bei einer $1\frac{1}{2}$maligen Vergröfserung wahrgenommen werden, dafs es dagegen in den mattweifsen Parthien des Bildes auch so kleine giebt, dafs erst eine 690malige Vergröfserung sie als untheilbare Punkte erblicken läfst. Versuchte Messungen gaben für die gröfsten den Durchmesser von 0,000080, für die kleinsten aber kaum 0,000015 Par. Zoll.

Digitized by Google

kroskop diefs Bild noch wahrzunehmen, ja seiner Gröfse nach zu messen, wenn der Gesichtswinkel desselben auch bedeutend $< 40''$ ist. Gewährt z. B. das Objectivglas des Fernrohrs für sich allein auch nur eine 14 malige, das Mikroskop aber eine 1200 malige Vergröfserung, so wird der Gegenstand noch gesehen und gemessen werden können, wenn der Gesichtswinkel auch nur $\frac{1}{100}$ Sec. beträgt.

8) Wie bei dem *Schalle* (in II., 1)) lehrt Doppler uns auch beim *Lichte die Geschwindigkeit*, mit der die Aethertheilchen in unserer Nähe schwingen, berechnen; nämlich durch die Veränderung in der Intensität des Lichts, welches derselbe leuchtende Gegenstand, z. B. ein Stern, uns zusendet, wenn wir bei ziemlich gleicher Entfernung einmal uns ihm entgegen, einmal uns von ihm wegbewegen mit einer Geschwindigkeit, welche mit der zu berechnenden in einigen Vergleich kommt. Zur Messung der beiden Lichtintensitäten bedient man sich des I., 9) beschriebenen Apparats, und wählt absichtlich Sterne, deren Licht sehr schwach und dem Erlöschen nahe ist; wo sich erwarten läfst, dafs der Geschwindigkeitsunterschied in der Bewegung unserer Erde zu oder ab (etwa 9 Meilen in der Sec.) eine nicht unbeträchtliche Veränderung in der Intensität erzeugen werde. Je nachdem nun die Hypothese der *longitudinalen* oder jene der *lateralen* Schwingungen die wahre ist, wird sich entweder in den *Quadraturen* oder in der *Conjunction* und *Opposition* der stärkste Lichtunterschied ergeben; und man wird also nebst der gesuchten Schwingungsgeschwindigkeit des Lichts

9) auch in Erfahrung bringen, welche von jenen beiden Hypothesen die richtige sey.

10) Aus der bekannten Schwingungsgeschwindigkeit endlich wird sich nach einer bekannten Formel auch die Gröfse der *Excursion* der Aethermolecule bestimmen lassen.

III. Zur optischen Astronomie.

Diese Benennung erlaubt sich Doppler demjenigen Theile der Astronomie zu geben, zu dessen Kenntnifs uns

Digitized by Google

blofs durch Anwendung der ehedem nicht beachteten *optischen Lehrsätze* ein Weg gebahnt wird. Wie umfangsreich dieser Theil mit der Zeit zu werden Hoffnung giebt, und wie viele bisher für unmöglich gehaltene Entdeckungen über die Natur, Gröfse und Entfernung der Himmelskörper durch die Mittel, auf deren Gebrauch uns Doppler nur bisher aufmerksam gemacht hat, in Aussicht gestellt werden, ist in der That überraschend.

1) Blofs der Gedanke *der rotatorischen Ablenkung eines Lichtstrahls* [1]), wie vielfältig läfst er sich nicht zur Erweiterung unserer Himmelskunde benutzen!

a) Bei den Bedeckungen der Fixsterne durch die *Planeten*, besonders durch *Jupiter*, mufs durch die Atmosphäre derselben eine bald gröfsere, bald geringere rotatorische Ablenkung bewirkt werden, die bei dem letztgenannten wohl bis auf 26 Raumsecunden anwachsen dürfte, somit auch der Beobachtung zugänglich seyn, und durch ihre Gröfse aus einen Rückschlufs auf die Gröfse und Rotationsgeschwindigkeit seiner Atmosphäre erlauben wird.

b) Eine ähnliche Ablenkung mufs bei den *Verfinsterungen* der *Monde* durch ihre Hauptplaneten stattfinden, und kann, z. B. bei dem *vierten* Jupitermonde, einen Unterschied von einer *halben Minute* Zeit in seinem Verschwinden oder Wiedererscheinen zur Folge haben.

c) Die Frage, ob das *Zodiacallicht* nur ein Theil der Sonnenatmosphäre sey, wird sich entscheiden lassen, wenn wir beobachten, ob der Distanzunterschied zweier Sterne, davon bald nur der Eine, bald Beide aufserhalb dieses Lichtes erscheinen, in angemessener Weise sich ändere oder nicht.

d) Bei den Beobachtungen der Fixsterne und Planeten durch den *Schweif eines Kometen*, zumal um die Zeit seines Periheliums, mufs sich eine grofse Ablenkung zeigen; bei dem im J. 1843 mufste sie $\frac{1}{3}$ Grad betragen.

1) S. d. Abh. „*Ueber eine bei jeder Rotation eintretende Ablenkung* u. s. w.“

e) Auch die höchst schwierige Frage, ob ein gegebener *Nebelfleck* eine rotatorische Bewegung habe, und von welcher Winkelgeschwindigkeit sie sey, wird sich, wie der Verf. zeigt, durch die Beobachtung der eigenthümlichen Ablenkung, welche das Licht eines nahen Fixsternes durch ihn erleidet, zuweilen beantworten lassen.

f) Auch die Höhe unserer *Erdatmosphäre* liefse sich durch Vergleichung der rotatorischen Ablenkung am Horizont und im Zenith bestimmen u. m. A.

2) Aus der von ihm zuerst aufgestellten *rotatorischen Ablenkung der Wellen* wagt es, obgleich nur schüchtern, Doppler [1]) *das Aberrationsphänomen* zu erklären, wenn anders vorausgesetzt werden darf, dafs eine solche Ablenkung beim Lichte stattfinde.

3) Ein Problem, zu dessen Lösung wir bis jetzt gar keine Aussicht gehabt, war unstreitig die Bestimmung der Entfernungen und der wahren, ja auch nur der sogenannten scheinbaren Gröfsen, d. h. der Gesichtswinkel, auch nur der nächsten, geschweige denn der entferntesten Fixsterne. Unser Gelehrte eröffnet uns einen doppelten Weg zu diesem nie gehofften Ziele. Der Eine brauchbar in dem fast von allen Anhängern der Undulationstheorie vorausgesetzten Falle, dafs in freiem Aether gar keine Absorption des Lichts statt habe, der andere, sofern das Gegentheil gilt. Beide beruhen jedoch auf einer im Anfange unvermeidlichen *Voraussetzung*, dafs der grofse Unterschied, den wir in dem Lichtglanze der Fixsterne gewahren, nur von ihrer verschiedenen Entfernung oder Gröfse, keineswegs aber von einer wesentlichen Verschiedenheit der Leuchtkraft der Theilchen an ihren Oberflächen selbst herrühre; eine Voraussetzung, die in der That um so annehmbarer ist, je wahrscheinlicher es ist, dafs diese Körper alle einen nahezu gleichen Ursprung und ihr Leuchten eine allen gemeinschaftliche Ursache habe.

1) Siehe „*Drei Abhandlungen aus dem Gebiete der Wellenlehre* u. s. w.“, S. 27.

Digitized by Google

a) Erleidet das Licht bei seinem Fortgange im Weltraume keine Absorption, so vermindert sich die Lichtintensität eines sich uns als ausgedehnt darbietenden Körpers durch keine Entfernung, indem die Leuchtkraft jedes Punktes zwar verkehrt, wie das Quadrat der Entfernung, abnimmt, allein in eben diesem Verhältnisse auch die scheinbare Gröfse des Körpers abnimmt. Ist er uns aber schon so weit entrückt, dafs er blofs als ein unausgedehnter Punkt erscheint, d. h. (II., 6)) ist sein Gesichtswinkel kleiner als 40″ geworden: dann mufs seine Lichtintensität nur eben im verkehrten quadratischen Verhältnisse seiner Entfernung abnehmen.

α) Vergleichen wir nun mit dem I., 9) beschriebenen Intensitätsmesser zwei Sterne, deren Gesichtswinkel φ und $\varphi' < 40''$ sind, und sind die Ocularaperturen, bei denen uns beide von gleicher Intensität erscheinen, p und p', so mufs

$$\varphi : \varphi' = p' : p$$

seyn. Wir werden somit durch wiederholte Anwendung dieses Verfahrens in den Stand gesetzt, nach und nach die Gesichtswinkel aller Sterne wenigstens im *Verhältnisse* unter einander kennen zu lernen, und würden somit diese auch in ihrem Bogenmaafse bestimmen können, wenn wir das Bogenmaafs nur eines einzigen derselben, z. B. des Sirius, erführen.

β) Um zu diesem Ziele zu gelangen, hat der Verf. den sinnreichen Einfall, mit einer oder auch mit beiden Dioptern des Photometers eine Röhre von wenigstens 10′ Länge zu verbinden, welche an ihrem vorderen Ende mit einer metallenen Platte geschlossen ist, in der nur eine sehr kleine kreisrunde Oeffnung von etwa Einem Duodecimalpunkte angebracht ist. Richtet man diesen Apparat mit Einer seiner Röhren nach der Sonne, so übersieht man nur einen so kleinen Theil ihrer Scheibe, dafs dieser ganz das Aussehen eines strahlenden Sternes hat; und beliebigenfalls

Digitized by Google

auch von diesen Strahlen befreit werden kann, wenn man die Oeffnung mit venetianischem Terpenthin ausfüllt. Verschafft man sich jetzt noch eine Lichtquelle, die sich bei Tag und bei Nacht in ganz gleicher Weise erzeugen läſst, und vergleicht man diese Lichtquelle einmal mit der Sonne, ein andermal mit einem Sterne, z. B. Sirius, so hat man, wenn die Gesichtswinkel bei Sonne und Sirius φ und φ', die Aperturen p und p' sind; der Gesichtswinkel bei der Lichtquelle $\varphi_{,}$ und die Apertur, um sie der Sonne gleich zu machen, $p_{,}$, um sie dem Sirius gleich zu machen, $p_{,,}$ ist:

$$\varphi_{,} : \varphi = p : p_{,}$$
$$\varphi_{,} : \varphi' = p' : p_{,,}$$

und somit:

$$\varphi' = \frac{p\,p_{,,}}{p_{,}p'} \cdot \varphi.$$

Da man nun φ aus der bekannten Länge der Röhre und dem Durchmesser der Oeffnung berechnen kann, so findet sich der Gesichtswinkel des Sirius, und dadurch auch der eines jeden anderen Sternes.

γ) Um nun zu einer Bestimmung der *absoluten Entfernungen* zu gelangen, erinnert der Verf. [1]), daſs wir (nach II., 8)) wenigstens bei sehr vielen Sternen im Stande sind zu bestimmen, mit welcher Geschwindigkeit $= v''$ ihr Licht in der Nähe unseres Auges schwinge. Wissen wir also von einem solchen Sterne zugleich, daſs er sich zu gewissen Zeiten mit einer bekannten Geschwindigkeit, welche das eine Mal $= a$, das andere Mal $= a'$ ist, gegen uns bewege, und beobachten wir die Veränderung, welche durch diese Bewegungen in seiner Lichtintensität entsteht, indem wir die Aperturen, die ihn in gleichem Lichte zeigen, p und p' messen, so findet sich, wenn seine in beiden Fällen nicht merklich unterschiedene Entfernung L heiſst:

1) *Beiträge zur Fixsternkunde*, S. 26.

$$L = \frac{a'p' - ap}{(p - p')v''}.$$

Ich gestehe offen, dafs mir diese Methode, L zu berechnen, von einer sehr beschränkten Anwendbarkeit scheint, weil wir doch nur in den seltensten Fällen die Geschwindigkeiten a und a' zu bestimmen im Stande seyn dürften. Haben wir übrigens L, so ist es freilich leicht, aus L und dem Gesichtswinkel φ die absolute Gröfse des Sterns, d. h. den Durchmesser $D = L\varphi$ zu berechnen.

b) Glücklicherweise ist aber die hier zu Grunde liegende Voraussetzung, dafs sich das Licht durch den ganzen Weltraum hin ungeschwächt verbreite, selbst nicht sehr wahrscheinlich, und der entgegengesetzte Fall, wenn eine Absorption, und zwar eine in gleichen Weiten ziemlich gleiche Absorption besteht, bietet ein Mittel von viel allgemeinerer Anwendung dar, die verschiedenen Entfernungen der Sterne gerade aus der verschiedenen, bei ihnen stattgefundenen *Lichtschwächung* selbst zu bestimmen. In diesem Falle giebt nämlich die in (a, α) vorgeschriebene Methode den Gesichtswinkel φ stets etwas kleiner an, als er in Wirklichkeit ist, und der Unterschied zwischen dem wahren $= \psi$ und dem nach dieser Art berechneten $= \varphi$ ist um so gröfser, je entfernter der Stern ist. Legen wir aber die uns irgend woher schon bekannte Entfernung eines der nächsten Fixsterne als Einheit zur Messung anderer Entfernungen zu Grunde, und bezeichnen wir den Theil des Lichts, der auf jenem der Einheit gleichen Wege absorbirt wird, durch μ, so dafs der übrigbleibende Theil $1 - \mu$ ist, so bleibt auf einem Wege, der λ Mal so lang ist, nur der Theil $(1 - \mu)^\lambda$, und es besteht die Gleichung:

$$\varphi = (1 - \mu)^\lambda . \psi.$$

Besäfsen wir also ein Mittel, wodurch sich die wahren Gesichtswinkel ψ bei allen Sternen, ganz unabhängig davon, ob es eine Absorption des Lichts giebt oder nicht, ausmessen lassen, so könnten wir blofs

Digitized by Google

dadurch, daſs wir φ durch das Photometer bestimmen, die Entfernung λ und dann aus ψ und λ auch die Durchmesser aller Sterne berechnen, wenn wir nur erst noch μ durch jenen einen, dessen Entfernung zur Einheit angenommen wird, vermittelst der für ihn stattfindenden Gleichung $\mu = 1 - \frac{\varphi}{\psi}$ bestimmen.

Ein solches Mittel aber bietet uns Doppler's II., 7) beschriebenes Verfahren dar, durch welches wir uns daguerreotypische Bilder von jedem beliebigen Sterne verschaffen können, die — wenn sie auch wegen der Umdrehung der Erde in die Länge verzogen seyn sollten, durch ihre Breite jedenfalls uns einen leichten Schluſs auf den wahren Gesichtswinkel des Sternes gestatten, da eine Lichtabsorption das Bild wohl matter machen, aber nicht seine Dimensionen verändern kann, wenn anders nicht etwa auf der daguerre'schen Platte eine Art Irradiation, ähnlich der auf der Retina des Auges, stattfindet, was wenigstens noch Niemand beobachtet hat [1]).

4) Man begreift von selbst, wie sich durch dieses Verfahren auch entscheiden lieſse, ob in dem durch den Weltraum verbreiteten Aether *eine Lichtschwächung wirklich bestehe oder nicht.* Fände sich nämlich für den Gesichtswinkel eines Sternes immer der gleiche Werth, man mag denselben nach 2, a, β oder nach 2, b, β bestimmen, so wäre das Vorhandenseyn des letzteren Falles erwiesen.

5) Haben wir einmal nach II., 8) die Geschwindigkeit $= v''$ berechnet, mit der die Aethermolecule bei dem von irgend einem Sterne in unser Auge gelangenden Lichte schwingen, und kennen wir bei diesem Sterne zugleich dessen Entfernung und Gröſse, oder nur dessen Gesichtswinkel ψ, so ergiebt sich hieraus auch die Geschwindigkeit v,

1) Mir däucht eine solche Irradiation gleichwohl aus chemischem Grunde sehr wahrscheinlich; doch meine ich, daſs es durch Doppler's Photometer möglich seyn sollte auch sie zu bestimmen und in Rechnung zu bringen.

Digitized by Google

mit der die Aethermolecule eben dieses Lichtes in der Entfernung $=1$ von ihrer Lichtquelle schwingen, weil $v=\frac{v''}{\psi}$ ist. Zeigte es sich, dafs dieses v in der That für alle Himmelskörper einen gleichen Werth hat, so wäre die Rechtmäfsigkeit der gleich im Anfange No. 3 gemachten Voraussetzung einer gleichen Leuchtkraft der oberflächlichen Theilchen bei allen Sternen factisch erwiesen. Stellte sich aber ein Unterschied heraus, so erachtet man leicht, wie dieser zur Correction der ohne seine Berücksichtigung gefundenen Werthe von L und D benutzt werden könnte, und Anlafs zu einer Menge neuer Untersuchungen gäbe.

Und so wäre denn jetzt vollauf zu thun für alle Physiker und Astronomen! Jedem, der Mufse hat, wäre Gelegenheit geboten zu sehr verdienstlicher Beschäftigung, zu Versuchen und Beobachtungen, die, wie immer sie ausfallen mögen, die Wissenschaft fördern, und deshalb auch einer dankbaren Anerkennung entgegen sehen dürften. Was Dopplern selbst belangt, so fühle ich mich schliefslich verpflichtet zu bemerken, dafs er gar nicht zu Denjenigen gehört, welche sich von dem Erfolge ihrer Erfindungen allzu sanguinische Hoffnungen machen, dafs er die Einwürfe und die Schwierigkeiten, die der Ausführung seiner Vorschläge entgegenstehen, gröfstentheils sehr wohl kenne, auch in den Abhandlungen ihrer erwähnt und manche auf sehr befriedigende Art gehoben hat, wovon ich begreiflicherweise, um nicht weitläufig zu werden, hier nichts mittheilen konnte.

Digitized by Google

IV. *Ueber das goldhaltige Glas; von Heinrich Rose.*

Wir verdanken Splittgerber [1]) eine Reihe von interessanten Versuchen über die merkwürdige Eigenschaft des weifsen goldhaltigen Glases, beim Anwärmen, oder bei der Temperatur des anfangenden schwachen Glühens schön rubinroth zu werden, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Er fand, dafs der Erfolg nicht nur beim Zutritt der Luft, sondern auch eben so gut in Sauerstoffgas wie in Wasserstoffgas vor sich geht, und selbst auch in verschlossenen Tiegeln in Sand, Kohlenstaub oder in Zinnoxyd gepackt stattfindet. Erhitzt man das rothe Goldglas stärker, so wird es leberbraun, und undurchsichtig oder wenigstens minder durchsichtig.

Es gelang Splittgerber das rothe Glas nur auf die Weise wieder farblos zu erhalten, dafs er es in kleinen Stückchen vor dem Sauerstoffgebläse schmolz. Dieses farblos gewordene Glas konnte er wiederum durch neues Anwärmen rubinroth färben.

Ich kann die Resultate dieser Versuche durch eigene bestätigen, welche ich mit einem farblosen Goldglase angestellt habe, das auf der dem Grafen Schaffgotsch gehörigen Josephinen-Hütte bei Warmbrunn in Schlesien bereitet worden war, und das ich der Gefälligkeit des Hrn. Pohl, des Directors dieser Hütte verdanke. Es hatte eine nur etwas abweichende Zusammensetzung wie die des Glases, dessen sich Splittgerber bedient hatte. Es enhielt kein Zinnoxyd. Bei seiner Bereitung waren die Materialien in folgendem Verhältnisse angewandt worden:

46	Pfund	Quarz
12	-	Borax
12	-	Salpeter
1	-	Mennige
1	-	weifses Arsenik.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 61, S. 144.

Digitized by Google

Das Ganze war mit einer Auflösung von 8 Ducaten in Königswasser befeuchtet und darauf geschmolzen worden.

Das Glas wurde rubinroth nicht nur, wenn es in der atmosphärischen Luft, sondern auch in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas und Kohlensäuregas erhitzt wurde. Die Versuche wurden auf die Weise angestellt, dafs das farblose Glas, in Röhren von schwer schmelzbarem Glase gelegt, zwischen Kohlen stark erwärmt wurde, während ich die genannten Gasarten darüber leitete. Wurde Wasserstoffgas angewandt, so wurde das Glas nur schwach röthlich und grau gefärbt, offenbar wohl dadurch, dafs das Bleioxyd in demselben reducirt wurde.

Wurde das rothe Glas einer gröfseren Hitze ausgesetzt, bei welcher es anfing etwas weich zu werden, so wurde es an diesen Stellen leberfarben. Es gelang mir diefs auf die Weise am besten, dafs ich das Glas einer Weingeistflamme aussetzte, durch welche ein Strom von Sauerstoffgas geleitet wurde.

Der Flamme des Knallgasgebläses ausgesetzt, schmolz das rothe Glas zu farblosen Tropfen, wie diefs auch schon Splittgerber bemerkt hat. Es gelang mir indessen nicht, wie ihm, diesem farblosen Glase durch Erwärmen die rubinrothe Farbe wieder mitzutheilen.

Splittgerber ist der Meinung, dafs das farblose Goldglas ein Silicat des Goldoxyds enthält, das beim Erhitzen in Goldoxydul verwandelt wird, durch dessen stark tingirende Kraft, selbst bei einer geringen Menge, eine dunkle Farbe hervorgebracht werden kann. Er äufsert diese Meinung, ohne einen besonderen Werth auf sie zu legen, und ohne sie durch einen quantitativen Versuch zu unterstützen, der bei der äufserst geringen Menge des Goldes im Glase in keinem Falle auch ein entscheidendes Resultat hätte geben können.

Da wir das Goldoxyd weder auf nassem Wege, noch weniger auf trocknem Wege mit Säuren verbinden können [1]),

1) Von allen Sauerstoffsäuren löst die Essigsäure das Goldoxyd in der gröfsten Menge auf; aber auch in dieser Auflösung ist das Goldoxyd sehr lose mit der Säure verbunden.

Digitized by Google

und wir eigentlich gar keine salzartige Verbindungen desselben weder in Auflösungen noch in fester Form kennen, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, dafs es ein Silicat des Goldoxyds gebe, zumal eins, das bei einer sehr hohen Temperatur sich erst bildet.

Wenn aber wirklich ein solches in dem farblosen Goldglase existiren sollte, so sieht man nicht den Grund ein, warum dasselbe bei einer weit niedrigeren Temperatur, als zu seiner Erzeugung nothwendig ist, Sauerstoff verlieren und sich in Goldoxydul verwandeln sollte, und zwar selbst in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas.

Andererseits wissen wir jetzt, dafs das Goldoxydul, welches eine Base ist, in seinen Verbindungen sich beständiger als das Oxyd verhält. Wir wissen, dafs der Purpur des Cassius, der, nach Berzelius neueren Ansichten, eine Doppelverbindung von zinnsaurem Zinnoxydul und zinnsaurem Goldoxydul ist [1]), eine sehr hohe Temperatur ertragen kann.

Es scheint mir daher weit natürlicher, in dem farblosen Goldglase ein Silicat des Goldoxyduls anzunehmen, das wie der Purpur des Cassius in Verbindung mit anderen Silicaten eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen kann, und diese zu seiner Bildung erfordert. Wird ein solches neutrale, oder vielleicht auch saure farblose Silicat von Neuem erwärmt, und zwar bei einer Temperatur, die weit niedriger ist, als die, bei welcher es erzeugt worden ist, so scheidet sich ein Theil des Goldoxyduls aus. Dieses sich ausgeschiedene Goldoxydul ist es, welches in kleiner Menge eine grofse Menge Krystallglas schön dunkel rubinroth zu färben im Stande ist.

Diese Ansicht scheint mir besonders durch die Analogien unterstützt zu werden, welche das Goldglas mit dem Glase des Kupferoxyduls hat.

Gold- und Kupferoxydul haben nicht nur eine gleiche atomistische Zusammensetzung, sondern auch viel Aehnlichkeit in den Eigenschaften.

[1]) Jahresbericht, No. 25, S. 192.

Digitized by Google

Bekanntlich bereitet man in den Glashütten vermittelst des Kupferoxyduls ein Glas von einer ähnlichen rubinrothen Farbe, wie sie das aufgewärmte Goldglas besitzt. Dieses Glas ist wie das Goldglas nach dem Schmelzen farblos, und bekommt wie dieses die rothe Farbe durch's Aufwärmen. Diefs geschieht nicht vermittelst einer Reduction des etwa im Glase enthaltenen Kupferoxyds zu Oxydul, denn das farblose Glas wird auch durch's Erwärmen roth, wenn es von beiden Seiten mit farblosen Krystallglas überzogen ist; eine Erscheinung, auf welche mich Hr. Pohl aufmerksam machte. Auch erhält das farblose Glas, wenn es lange in einem Strome von Sauerstoffgas bei einer stark erhöhten Temperatur erhitzt wird, bei welcher es aber noch nicht schmilzt oder stark erweicht, eine grüne Farbe, die von Kupferoxyd herrührt. In Kohlensäuregas dagegen wird es roth, und zwar theils durchsichtig roth, theils emailartig und undurchsichtig. Durch einen Strom von Wasserstoffgas wird das Kupfer im Glase reducirt, aber zugleich auch das darin in gröfserer Menge enthaltene Bleioxyd, so wie das darin befindliche Zinnoxyd.

Wir sehen also, dafs das Silicat von Kupferoxydul farblos ist, und durch eine geringere Temperatur als die ist, bei welcher es sich gebildet hat, roth werden kann. Dieses Rothwerden rührt offenbar davon her, dafs ein Theil des Kupferoxyduls sich durch's Erwärmen ausscheidet, und obgleich nur eine geringe Menge desselben frei wird, so kann es wegen seiner stark färbenden Kraft eine grofse Menge von Glas intensiv färben, ohne dafs dasselbe seine Durchsichtigkeit verliert, wenn seine Quantität nicht zu bedeutend und die Erhitzung nicht zu stark gewesen ist, in welchen Fällen es emailartig wird.

Jeder, der mit Löthrohrversuchen sich beschäftigt, weifs, dafs ähnliche Erscheinungen sich zeigen, wenn man geringe Mengen von Kupferoxyd sowohl in Borax als auch in Phosphorsalz auflöst, und die Gläser im Reductionsfeuer behandelt. Beide Gläser sind, wenn in der inneren Flamme das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt worden ist, vollkom-

Digitized by Google

men farblos, und werden erst roth unter der Abkühlung, gewöhnlich beim Gestehen, also bei einer niedrigeren Temperatur als die ist, bei welcher sie sich gebildet haben. Bei einem sehr geringen Kupfergehalt wird die farblose Phosphorsalzperle beim Gestehen oft durchsichtig rubinroth.

Dafs gewisse Oxyde, wenn sie durch Schmelzen in Flüssen aufgelöst worden sind, und mit diesen gleichsam neutrale oder saure Salze bilden, durch erneutes Erwärmen bei einer Temperatur, die weit niedriger ist, als die, bei welcher sie sich aufgelöst haben, zum Theil sich wieder aus der Auflösung ausscheiden, ist eine bei Löthrohruntersuchungen sehr gewöhnlich vorkommende Erscheinung. Sie zeigt sich besonders, wenn man jene Oxyde in Borax aufgelöst hat, und das Glas bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Wenn man das klare Glas durch sehr kurzes wiederholtes Anblasen wieder erwärmt, wodurch es aber nicht schmelzen darf, so wird es trübe und emailartig, auch oft gefärbt; durch sehr langes Blasen kann es wieder klar werden. Berzelius hat für diese Erscheinung den Kunstausdruck, dafs ein Glas unklar *geflattert* werden kann, eingeführt.

Man kann diese Erscheinung vielleicht mit der vergleichen, dafs die Auflösungen mehrerer neutraler Metalloxydsalze durch's Kochen einen Theil des Oxyds ausscheiden. Aber beide Erscheinungen haben in sofern eine nur entfernte Aehnlichkeit, als die theilweise Ausscheidung des Oxyds im letzteren Falle durch die Gegenwart des Wassers bedingt wird, das als Base auftritt und eine schwächere Base ausscheidet.

Wenn man das Rothwerden des farblosen Gold- und Kupferoxydulglases beim Erwärmen von einer theilweisen Ausscheidung des Oxyduls herleitet, so kann man die Frage aufwerfen, warum das Glas beim Erwärmen nicht die Durchsichtigkeit verliert, da das ausgeschiedene Oxydul in einem nicht aufgelösten Zustand im Glase enthalten seyn mufs. Aber die Menge desselben ist so gering, dafs dadurch allen rothen Lichtstrahlen der Durchgang nicht gesperrt wird.

Aehn-

Digitized by Google

Aehnliche Erscheinungen finden wir bei wäfsrigen Auflösungen. Sehr kleine Mengen von suspendirtem Schwefelblei oder Schwefeleisen können Flüssigkeiten stark braun oder grün färben, ohne sie undurchsichtig zu machen, weil die Menge des ausgeschiedenen Schwefelmetalls äufserst gering ist, aber doch in dieser geringen Menge eine grofse färbende Kraft hat.

Wenn das durch Anwärmen roth gewordene Goldglas einer noch stärkeren Hitze ausgesetzt wird, bei welcher es aber noch nicht schmilzt, sondern nur weich wird, so wird es, wie oben angeführt wurde, leberbraun und undurchsichtig. Es rührt diefs offenbar davon her, dafs das durch's Anwärmen frei gewordene Goldoxydul sich zu Metall reducirt, was bei dem an Kieselsäure gebundenen Oxydul selbst bei der Schmelzhitze nicht stattfinden kann.

V. *Untersuchung einiger Mineralien, welche tantalsäure-ähnliche Metallsäuren enthalten; von Th. Scheerer in Christiania.*

Obgleich die Untersuchung der nachfolgenden Mineralien, besonders in Betreff der darin enthaltenen Metallsäuren, noch nicht beendigt ist, habe ich mich gleichwohl entschlossen, von dem bereits Ermittelten eine vorläufige Mittheilung zu machen, da ich voraussehe, dafs mich andere Arbeiten während längerer Zeit abhalten werden, diese Untersuchung wieder aufzunehmen. Die von mir untersuchten, hierher gehörigen Mineralien sind: Eukolit (neue Species), Wöhlerit, Euxenit, Polykras, niob-pelopsaures Uran-Manganoxydul und krystallisirtes Uranpecherz. In allen diesen Mineralien kommen Metallsäuren vor, welche mir so grofse Aehnlichkeit mit der von Heinrich Rose entdeckten Niobsäure und Pelopsäure zu besitzen scheinen, dafs ich nicht daran zweifle, dafs spätere Untersuchungen

Digitized by Google

diese Aehnlichkeit bis zur vollkommenen Identität steigern werden. Die Trennung jener Säuren von einander, welche in den genannten Mineralien stets zusammen auftreten, ist mir bisher nicht gelungen; das chemische Verhalten ihres *Gemenges* gab sich mir besonders in folgenden Punkten als ein charakteristisches zu erkennen.

1) Das Hydrat dieser Metallsäuren, sowohl im feuchten als getrockneten Zustande, ist rein weifs, und verändert diese Farbe nicht, wenn es längere Zeit mit Ammonium-Sulfhydrat in Berührung gelassen wird.

2) Beim Glühen des getrockneten Hydrats zeigt sich die bekannte Lichterscheinung, und die wasserfreien Säuren bleiben als porcellanartige Masse zurück. Diefs ist wenigstens der Fall, wenn das Hydrat aus einer Lösung erhalten wurde, in welcher die Metallsäuren an Alkali gebunden waren. Wurde das Hydrat dagegen durch Auswaschen der schwefelsauren Metallsäuren mittelst ammoniakhaltigen Wassers dargestellt, so erhält man eine mehr oder weniger lockere oder doch nicht porcellanartige Masse.

3) Durch Erhitzen bis zum schwachen Glühen nehmen die Metallsäuren eine intensiv citrongelbe Farbe an, welche nach dem Erkalten wieder verschwindet.

4) Die geglühten Metallsäuren werden weder von Schwefelsäure, Salzsäure noch Salpetersäure gelöst, leicht und vollständig dagegen von rauchender Flufssäure. Durch Eindampfen der flufssauren Auflösung erhält man, wenn es bei möglichst niedriger Temperatur geschah, eine farblose glasartige, bei höherer Temperatur dagegen eine weifse porcellanartige oder auch matte, erdige Masse. Steigert man die Erhitzung bis zum Glühen, so entweicht Flufssäure aus jeder dieser Massen; aus der glasartigen anscheinend am meisten. Die hierbei zurückbleibenden Metallsäuren nehmen in höherer Temperatur niemals eine so intensiv gelbe Farbe an, wie die durch Glühen des Hydrats erhaltenen, was aller Wahrscheinlichkeit nach daher rührt, dafs die in Flufssäure gelöst gewesenen Säuren nach der Erhitzung in einem poröseren Zustande zurückbleiben, als diefs bei jenem andern der Fall ist.

Digitized by Google

5) Das während längerer Zeit ausgewaschene feuchte Hydrat wird sowohl von Salzsäure als von Schwefelsäure nur unvollständig gelöst.

6) Durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali (worin sich die Metallsäuren vollständig auflösen) erhält man nach dem Erkalten eine weiſse nicht krystallinische Salzmasse, bei deren Behandlung mit heiſsem Wasser die Metallsäuren, an Schwefelsäure gebunden, als weiſse schleimige Masse zurückbleiben. In der abfiltrirten Solution entsteht weder durch Verdünnen mit Wasser, noch durch Kochen ein Niederschlag. Wäscht man die schwefelsauren Metallsäuren mit Wasser aus, so büſsen sie hierbei einen groſsen Theil ihres Schwefelsäuregehalts ein; vollständig geschieht dieſs aber erst durch Ammoniak oder durch Trocknen und Glühen.

7) In einer gröſseren Quantität concentrirter Schwefelsäure sind die feuchten *schwefelsauren* Metallsäuren vollständig löslich.

8) Wird das feuchte Hydrat mit Zink und Salzsäure auf die bekannte Weise behandelt, so erhält man keine blaue Lösung, aber die Flocken des Hydrats nehmen eine blaue Farbe an, die nach einiger Zeit so dunkel wird, daſs sie fast schwarz erscheint. Ebenso verhalten sich die schwefelsauren Metallsäuren. Wendet man bei diesen Versuchen verdünnte Schwefelsäure oder ein Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure anstatt der Salzsäure an, so bildet sich eine smalteblaue Auflösung.

9) Schmelzt man die Metallsäuren mit kohlensaurem Natron zusammen und behandelt die Masse mit Wasser, so löst sich von dem metallsauren Natron desto weniger auf, je weniger Wasser man anwendet, je concentrirter also die Solution des im Ueberschusse zugesetzten kohlensauren Natrons ist. Aber auch durch sehr viel Wasser wird nur ein Theil des metallsauren Natrons gelöst.

10) Werden die Metallsäuren mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, und wird darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine klare

Digitized by Google

Auflösung, sowohl wenn eine geringere als wenn eine grössere Menge Wasser angewendet wurde.

11) Fügt man Salzsäure im Ueberschufs zur Auflösung des metallsauren Alkali, so wird ein Theil der Säure als Hydrat niedergeschlagen, ein anderer Theil zur opalisirenden Flüssigkeit gelöst.

12) In dieser Flüssigkeit bringt Galläpfeltinktur einen dunkel orangefarbenen Niederschlag hervor. Dieselbe Farbe nimmt das feuchte Hydrat oder das feuchte schwefelsaure Salz an, wenn es mit Galläpfeltinktur übergossen wird.

13) Durch Zusammenschmelzen der Metallsäuren mit Kieselerde und kohlensaurem Alkali, und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man eine Flüssigkeit, welche, obwohl sie Kieselerde und Metallsäuren gelöst enthält, bei ihrer Uebersättigung mit Salzsäure durchaus keinen Niederschlag absetzt. Wird darauf aber Ammoniak im Uebermaafs hinzugefügt, so entsteht ein sehr beträchtlicher gelatinöser Niederschlag, aus einem Gemenge von den Hydraten der Kieselerde und der Metallsäuren bestehend. Die Gegenwart der Kieselerde verhindert also hier die Ausscheidung der Metallsäuren durch Salzsäure.

14) Vor dem Löthrohre zeigt das Gemenge der Metallsäuren ein Verhalten, welches dem eines Gemenges von Niobsäure und Pelopsäure sehr nahe kommt. Die kleinen Abweichungen, welche hierbei stattfinden, führe ich nicht an, weil ich Grund zu vermuthen habe, dafs die von mir dargestellten Säuren nicht vollkommen frei von fremden Stoffen waren. Diesem Umstande messe ich es unter anderem bei, dafs ich die braune Farbe der gesättigten reducirten Phosphorsalzperle nicht blofs auf Kohle, sondern auch auf Platindraht erhielt [1]).

Der Complex der angeführten Eigenschaften wird meine oben ausgesprochene Behauptung rechtfertigen, dafs die

1) Diese charakteristische Reaction kann sehr leicht übersehen werden, wenn man nicht eine sehr beträchtliche Menge der Säuren in Phosphorsalz gelöst hat, oder wenn die Reduction nicht lange genug fortgesetzt wird.

Digitized by Google

betreffenden Metallsäuren sich sehr ähnlich einem aus Niob säure und Pelopsäure bestehenden Gemenge verhalten. — Ich gehe nun zu den einzelnen, von mir untersuchten Mineralien über, in welchen diese Metallsäuren vorkommen.

1) Eukolit und Wöhlerit.

Mit dem Namen Eukolit habe ich ein als accessorischen Gemengtheil des norwegischen Zirkonsyenits vorkommendes Mineral belegt, dessen äufsere Charaktere von mir bereits früher (s. Pogg. Ann., Bd. 61, S. 222) beschrieben worden sind. Ich nannte dasselbe damals »brauner Wöhlerit,« weil es sowohl durch jene Charaktere als durch seine qualitative Zusammensetzung dem Wöhlerit sehr nahe gestellt wird. Meine zu gleicher Zeit ausgesprochene Vermuthung, dafs es vielleicht ein Wöhlerit sey, in welchem der gröfste Theil der Zirkonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist, hat sich in so weit bestätigt, als das Mineral in der That weit mehr Eisenoxyd und beträchtlich weniger Zirkonerde als der Wöhlerit enthält [1]). Die quantitative Analyse hat jedoch ergeben, dafs die anderen Hauptbestandtheile beider Mineralien, nämlich Kieselerde, Kalkerde und Natron, im Eukolit in ganz anderen stöchiometrischen Verhältnissen auftreten, als im Wöhlerit. Das Resultat einer Zerlegung, welche auf ganz ähnliche Weise ausgeführt wurde wie beim Wöhlerit (s. Pogg. Ann., Bd. 59, S. 327), war folgendes. Die Bestandtheile des Wöhlerit sind zur Vergleichung daneben angeführt.

1) Aus diesem Grunde gab ich dem Mineral den Namen Eukolit. Dasselbe begnügte sich nämlich gewissermafsen, da es ihm an Zirkonerde fehlte, mit Eisenoxyd.

Digitized by Google

	Eukolit.	Wöhlerit.
Kieselsäure	47,85	30,62
Metallsäuren / Zirkonerde	14,05	29,64 (15,17 $\ddot{Z}r$)
Eisenoxyd	8,24	2,12
Kalkerde	12,06	26,19
Ceroxydul	2,98	—
Natron	12,31	7,78
Manganoxydul	1,94	1,55
Talkerde	Spur	0,40
Wasser	0,94	0,24
	100,37	98,54.

Dafs im Wöhlerit gar kein Ceroxydul vorkomme, halte ich nicht für ausgemacht; eine kleine Quantität desselben könnte ich früher möglicherweise übersehen haben. — Bei meiner ersten Untersuchung des Wöhlerit (l. c. S. 327) hielt ich das in diesem Minerale vorkommende Gemenge von Metallsäuren für Tantalsäure, später, nachdem mir eine kurze vorläufige Mittheilung der H. Rose'schen Entdeckung der Niobsäure zugekommen war, glaubte ich diese Säure darin zu erkennen. Nach der Publication von Heinrich Rose's Untersuchungen über das Pelopium habe ich mich aber davon überzeugt, dafs beide jene Annahmen nicht richtig waren. Dieser Irrthum dürfte darin Entschuldigung finden, dafs man der Tantalsäure früher Eigenschaften zuschrieb, welche theils der Niobsäure, theils der Pelopsäure zukommen, und dafs man, wie ich bereits erwähnt habe, in Bezug auf das Verhalten dieser Metallsäuren in der reducirten Phosphorsalzperle leicht getäuscht werden kann.

2) Euxenit.

Im 50. Bande von Pogg. Ann., S. 149, habe ich die vorläufige Untersuchung eines Minerals von Jölster in Bergenhuus-Amt mitgetheilt, dem ich den Namen Euxenit beilegte. Später bemühte ich mich vergeblich eine gröfsere Quantität desselben zur Analyse zu erhalten, und es war

Digitized by Google

mir daher sehr willkommen, als ich in einem mir vor etwa zwei Jahren aus der Gegend von Tvedestrand als Yttro-Tantalit zugekommenen Minerale ein dem Euxenit nahe verwandtes Mineral erkannte. In Farbe, Glanz, Härte, Strich und Bruch stimmt es mit dem Euxenit von Jölster vollkommen überein. Sein spec. Gewicht ist dagegen etwas höher, nämlich 4,73 bis 4,76, während ich das des Euxenit früher zu 4,60 bestimmte. Dieser Unterschied dürfte jedoch, besonders bei Mineralien dieser Art, nur unerheblich seyn. Auch in ihrem Verhalten vor dem Löthrohre zeigen beide Mineralien viel Uebereinstimmendes. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

	Mineral v. Tvedestrand.	Euxenit v. Jölster.
Titansäure, Metallsäuren [1]	53,64	57,60
Yttererde	28,97	25,09
Uranoxydul	7,58	6,34
Ceroxydul	2,91	3,14
Eisenoxydul	2,60	—
Kalkerde	—	2,47
Talkerde	—	0,29
Wasser	4,04	3,97
	99,74	98,90.

Die Gesammtmenge der Titansäure und anderen Metallsäuren in beiden Mineralien weichen zwar nicht ganz unbedeutend von einander ab; allein dieser Umstand ist wohl nicht hinreichend in Betreff der sonst so vielfach ausgesprochenen Aehnlichkeit, ja fast Identität, Zweifel zu erwecken. Diese Differenz kann, aufser in verschiedenen relativen Quantitäten der betreffenden Säuren unter einander, theils in der Unvollkommenheit der von mir angewendeten analytischen Methoden, theils auch in dem Umstande

1) Obgleich mir eine scharfe Trennung der Titansäure von den andern Metallsäuren nicht geglückt ist, so vermag ich doch mit Gewifsheit anzugeben, dafs die erst genannte Säure im Euxenit von Tvedestrand in *bei weitem überwiegender* Menge auftritt.

Digitized by Google

liegen, dafs von beiden Mineralien nur kleine Quantitäten zur Untersuchung angewendet werden konnten. Ich nehme daher keinen Anstand, das Mineral von Tvedestrand mit dem Euxenit von Jölster in eine Species zu vereinigen. Am erst genannten Orte findet sich der Euxenit zum Theil in Krystallen, in rothbraunem Orthoklas eingewachsen. Von der Form dieser Krystalle wird sogleich die Rede seyn.

3) Polykras.

Die früher, sowohl in Pogg. Ann., Bd. 62, S. 429, als in der *Gäa norwegica*, Heft 2, S. 330, von mir angegebene qualitative Zusammensetzung dieses Minerals: Titansäure, Tantalsäure, Zirkonerde, Yttererde, Eisenoxydul, Uranoxydul (oder Oxyd) und Ceroxydul ist dahin zu verändern, dafs Niobsäure, und Pelopsäure anstatt Tantalsäure zu setzen ist.

Polykras und Euxenit besitzen sehr ähnliche Krystallformen. Beide krystallisiren nach dem rhombischen Systeme, und zwar in Säulen von nahe 140°, zugespitzt durch eine Pyramide, deren stumpfe Scheitelkanten etwa 152° betragen. Ein gröfserer Euxenitkrystall, welchen ich besitze, zeigt die Combination:

$$P . \infty P . \infty \breve{P} \infty . m \bar{P} \infty \text{ (wahrscheinlich } 2 \bar{P} \infty\text{).}$$

An den Polykraskrystallen pflegen aufserdem noch andere Flächen vorzukommen, besonders $\infty \bar{P} \infty$, zuweilen auch $\bar{P}\frac{1}{3}$. In Farbe, Strich, Härte, Glanz und spec. Gewicht stimmen beide Mineralien weniger vollkommen mit einander überein. Während das spec. Gewicht des Euxenit 4,60 bis 4,76 gefunden wurde, beträgt das des Polykras 5,09 bis 5,12. Zu diesen Verschiedenheiten kommt der Gehalt des Polykras an Zirkonerde, von welchem Bestandtheile ich im Euxenit keine Spur auffinden konnte. Gleichwohl bedingen diese Differenzen wohl kaum einen gröfseren Unterschied, als solcher durch das quantitativ verschiedene Auftreten isomorpher Stoffe bedingt wird.

Krystallform und Zusammensetzung des Euxenit und Po-

Digitized by Google

lykras stellen beide Species dem Niobit (Columbit) und Samarskit zur Seite. Bei letzterem beträgt, nach G. Rose, Dana und Auerbach, der stumpfe Winkel ihrer rhombischen Säule 135° bis 136°, und beim Niobit die stumpfe Scheitelkante der Pyramide 150°. Folgendes Schema giebt eine Uebersicht über die wesentlichsten Bestandtheile dieser vier Mineralien, welchen, wenn auch nicht völlig identische, doch jedenfalls chemische Formeln zukommen, die keine verschiedene Krystallform bedingen.

	Säuren.	Basen.
Niobit	$\ddot{\text{N}}\text{b}$, $\ddot{\text{P}}\text{e}$	$\dot{\text{F}}\text{e}$, $\dot{\text{M}}\text{n}$
Samarskit	$\ddot{\text{N}}\text{b}$,	$\dot{\text{F}}\text{e}$, $\dot{\text{U}}$ ($\dddot{\text{U}}$?) , $\dot{\text{Y}}$
Euxenit	$\ddot{\text{T}}\text{i}$, $\ddot{\text{N}}\text{b}$, $\ddot{\text{P}}\text{e}$	$\dot{\text{Y}}$, $\dot{\text{U}}$
Polykras	$\ddot{\text{T}}\text{i}$, $\ddot{\text{N}}\text{b}$, $\ddot{\text{P}}\text{e}$	$\dddot{\text{Z}}\text{r}$, $\dot{\text{Y}}$, $\dot{\text{U}}$ ($\dddot{\text{U}}$?) $\dot{\text{F}}\text{e}$

Die von Heinrich Rose vermuthete Isomorphie der $\ddot{\text{N}}\text{b}$ und $\ddot{\text{P}}\text{n}$ mit $\ddot{\text{T}}\text{i}$ scheint in diesen Verhältnissen einen neuen Stützpunkt zu finden.

4) Niob-pelopsaures Uran-Manganoxydul.

Dieses äufserst seltenen Minerals, welches ich im Jahre 1844 auf dem Gebirgsrücken Strömsheien bei Valle in Sätersdalen fand, habe ich bereits in einem Reiseberichte in dem *Nyt Mag. for Naturvidensk.*, Bd. 4, S. 412, so wie auch in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung, Jahrg. 4, S. 453, Erwähnung gethan. Eine gröfsere, zu einer genaueren Untersuchung hinreichende Quantität dieses Minerals hat sich bis jetzt leider nicht auffinden lassen, und ich mufs mich daher einstweilen mit der kurzen Mittheilung begnügen, dafs es die angeführten Bestandtheile enthält. Dafs es mit Gustav Rose's Samarskit (Uranotantal) zu einer Species vereinigt werden könne, scheint mir sowohl in Bezug auf die Zusammensetzung als auf die äufsere Beschaffenheit beider Mineralien zweifelhaft zu seyn. Zusammen mit dem niob-pelopsauren Uran-Manganoxydul findet sich stets das folgende Mineral.

Digitized by Google

5) Krystallisirtes Uranpecherz.

Dasselbe sieht dem vorerwähnten Minerale so ähnlich, dafs ich es lange Zeit damit verwechselte, bis mich die chemische Untersuchung von der Verschiedenheit beider belehrte. Diese eigenthümliche Art des Uranpecherzes kommt stets in mehr oder weniger krystallinisch ausgebildeten Körnern vor, welche zuweilen die Gröfse einer Erbse besitzen. In Farbe, Glanz und Bruch ist es von dem vorigen fast nicht zu unterscheiden. Erst nachdem ich mich durch die chemische Untersuchung von dem Unterschiede beider Mineralien überzeugt hatte, glaubte ich zu bemerken, dafs das Uranpecherz eine mehr rein schwarze Farbe und einen etwas ebneren Bruch besitze. Das spec. Gewicht desselben ist 6,71, und seine Zusammensetzung fand ich durch die Analyse einer nur 0,718 Grm. betragenden Quantität, wie folgt:

Grünes Uranoxyd	76,6
Bleioxyd, Metallsäuren, Kieselerde	15,6
Manganoxydul (oder Oxyd?)	1,0
Wasser	4,1
Verlust und Gebirgsart	2,7
	100,0.

Ob die Metallsäuren als wesentliche Bestandtheile dieses Minerals zu betrachten seyen, will ich dahingestellt seyn lassen. Es wäre möglich, dafs ihre Anwesenheit nur von einer Einmengung des vorgedachten Minerals herrühre. In den 15,6 Proc. Bleioxyd, Metallsäuren und Kieselerde bildete das Bleioxyd die gröfste, die Kieselerde die geringste Menge. Das niob-pelopsaure Uran-Manganoxydul enthält keine Spur von Bleioxyd.

Die hervorstechendste Eigenthümlichkeit dieses Uranpecherzes scheint mir in seiner krystallinischen Entwicklung zu bestehen. Ich fand einige vollständig und scharf ausgebildete Krystalle desselben, welche man leicht als re-

Digitized by Google

guläre Octaëder mit untergeordneten Hexaëderflächen erkennt. — Beide erwähnten uranhaltigen Mineralien, von denen das letzte weniger selten vorkommt als das erste, sind sehr leicht der Verwitterung unterworfen. Ist dieselbe vollständig vor sich gegangen, so zeigt sich das niob-pelopsaure Uran-Manganoxydul in eine blafsgelbe, das Uranpecherz in eine hochgelbe erdige Masse umgewandelt. Letztere besteht aus fast reinem Uranoxydhydrat. Zuweilen findet man derartig metamorphosirte Krystalle des Uranpecherzes, welche ihre Form vollkommen bewahrt haben.

VI. *Chemische Untersuchung der Quellenabsätze des Alexisbades am Harz;* *von C. Rammelsberg.*

Nachdem insbesondere durch Walchner die Gegenwart von Arsenik in Eisenerzen und eisenhaltigen Quellenwässern dargethan worden [1]), hat dieser Gegenstand mehrfache Untersuchungen veranlafst. Allerdings hat schon früher Fischer einen Arsenikgehalt im Stollenwasser von Reichenstein nachgewiesen [2]); allein dieser konnte nicht befremden, da dort Arsenikeisen in gröfserer Menge vorkommt. Rumler gab an, dafs der Olivin aus dem Meteoreisen von Atacama und von der Pallas'schen Masse Arsenik enthalte [3]). (Ich habe schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, dafs die hellgelben reinen Körner des letzteren beim Erhitzen nichts Flüchtiges geben, dafs man hingegen aus den mit einer braunen Kruste bedeckten, und aus den einzelnen Eisentheilchen, welche dem mir überge-

1) Ann. der Chem. und Pharm., Bd. 61, S. 205. (Ann., Bd. 69. S. 557)

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 26, S. 554.

3) Ebendas., Bd. 49, S. 591.

Digitized by Google

benen Olivin [1]) beigemengt waren, ein Sublimat von metallischem Arsenik erhält). In dem Pallaseisen, so wie in mehreren Arten Meteoreisen fand Walchner Arsenik und Kupfer.

Abgesehen von älteren unsicheren Angaben ist Arsenik in Quellen in neuerer Zeit zuerst durch Tripier, Henry und Chevallier, und zwar in einer Quelle bei Algier aufgefunden. Walchner untersuchte die wesentlich aus Eisenoxydhydrat bestehenden Quellenabsätze von Griesbach, Rippoldsau, Teinach, Rothenfels, Cannstadt, Wiesbaden, Schwalbach, Ems, Pyrmont, Lamscheid und des Brohlthals bei Andernach, und fand in allen Kupfer und Arsenik, in den Thermen von Wiesbaden zugleich Antimon. Dieses Metall kommt, nach J. Baur, auch in einem Mineralwasser bei Schlüpfheim im Kanton Luzern vor [2]). Zinn- und Kupferoxyd hatte Berzelius schon früher im Saidschitzer Bitterwasser entdeckt.

Will [3]) suchte den Metallgehalt einiger Quellen und Quellenabsätze quantitativ zu ermitteln, und indem er das Verhältnifs des Eisens zu den Metallen in dem Ocker oder in dem Rückstand von der Verdampfung gröfserer Mengen Wasser bestimmte, berechnete er mit Hülfe des Eisengehalts im Mineralwasser selbst die Menge des Arseniks etc. in letzterem. Seinen Versuchen zufolge ist das Arsenik als *arsenige* Säure, das Zinn als Zinnoxydul in den Quellenabsätzen vorhanden.

10,000 Th. Wasser von Rippoldsau enthalten danach:

	a) Josephsquelle.	*b*) Wenzelquelle.	*c*) Leopoldsquelle.
Antimonoxyd	0,00016	0,00010	0,00024
Zinnoxydul	0,00025	0,00017	0,00038
Arsenige Säure	0,00600	0,00400	0,00900
Kupferoxyd	0,00104	0,00069	0,00156
Bleioxyd	0,00025	0,00016	0,00037

1) Aus dem K. K. Mineralienkabinet in Wien erhalten.

2) Jahrb. für pract. Pharm., Bd. 10, S. 3.

3) Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 61, S. 192.

Digitized by Google

Der Ocker der Josephsquelle enthielt 50,59 Proc. Eisenoxyd und 1,134 Proc. jener Metalle (im metallischen Zustande).

Will hat zugleich einige Quellabsätze Wiesbadens geprüft, deren Metallgehalt gröfstentheils aus Arsenik besteht. Drei Arten lieferten:

	I.	II.	III.
Eisenoxyd	41,32	54,32	5,26
Metall	0,961	1,073	0,17.

Nach Buchner d. J. [1]) enthält der Ocker der Kissinger Quellen viel Arsenik, etwas Zinn, aber nur eine zweifelhafte Spur Kupfer, der des Stahlbrunnens von Brückenau viel Kupfer, etwas Zinn, Spuren von Arsenik.

Ich habe neuerlich die Ockerabsätze der beiden Eisenquellen des Selkethals am Harz untersucht, welche zum Theil von mir selbst an Ort und Stelle gesammelt wurden.

A. Alexisbad. (Badequelle.)

In Alexisbad fliefst aus einem alten verlassenen Stollen (Schwefelstollen), der im Uebergangsgebirge (Grauwackenschiefer) angesetzt ist, und einen gleich den übrigen Gängen des Harzgeröder Feldes von Ost nach West streichenden und an Schwefelkies reichen Gang durchsetzt, die bekannte Badequelle, deren constante Temperatur man zu 6°,5 R. angiebt. Sie ist zuletzt von Trommsdorff untersucht worden. Der sich reichlich absetzende Ocker ist von hellbrauner Farbe, löst sich in Säuren mit Hinterlassung von etwas Quarzsand auf, und enthält eine nicht näher bestimmte Menge organischer Substanz (Quellsäure u. s. w.). Sein Arsenikgehalt ist so grofs, dafs schon 1 Gramm, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, im Marsh-schen Apparate eine starke Reaction hervorbringt. Die im Nachfolgenden angegebene Menge dieses Metalls ist das Mittel von zwei Versuchen, die mit 50 Grm. Ocker angestellt wurden.

1) Journal für practische Chemie, Bd. 40, S. 442.

Digitized by Google

100 Th. dieses Ockers enthalten:

Wasser und organische Substanz	26,33
Quarzsand	6,02
Lösliche Kieselsäure	0,43
Eisenoxyd	65,30 [1]
Manganoxyd	0,76
Kalkerde	0,15
Talkerde	0,04
Arsenik	0,958
Kupfer	0,017
Zinn	0,003
	100,008.

Kocht man diesen Ocker mit Kalilauge, so läfst sich in der alkalischen Flüssigkeit durch Silbersalze, Kupfersalze und Schwefelwasserstoff mit grofser Leichtigkeit die Gegenwart von *Arseniksäure*, aber nicht von arseniger Säure nachweisen, was ich hier besonders in Bezug auf die Angabe Will's bemerken möchte.

B. Alexisbrunnen. (Trinkquelle.)

Zwischen Alexisbad und Mägdesprung im Selkethale fliefst diese Quelle aus dem Uebergangsgebirge, und zwar gleichfalls aus einem alten Stollen (Katharinenstollen), welcher einen Gang, der Spatheisenstein, Quarz und Kalkspath, und an Erzen Bleiglanz und Blende führt, durchsetzt, mit angeblich 9°,15 R. Temperatur hervor. Ihr Ocker unterscheidet sich von dem eben beschriebenen dadurch, dafs er mit Säuren eine Gallerte bildet, mithin ein Eisenoxydsilicat enthält. Dabei entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure, welche an *Eisenoxydul* gebunden ist, dessen Vorhandenseyn die Reagentien darthun. Auch der Mangangehalt dieses Ockers ist um vieles gröfser, sein Metallgehalt dagegen sehr gering, so dafs 300 Grm. erforderlich waren, um eine annähernde quantitative Bestimmung zu erhalten.

1) Nach einer besonderen Eisenprobe =65,94 Proc.

Wasser und organische Substanz	23,93	24,24	
Quarzsand	6,71	7,00	13,25
Lösliche Kieselsäure	6,91	6,46	
Eisenoxyd	53,88	55,17	55,75
Eisenoxydul	1,68		
Manganoxyd	6,95		
Kalkerde	0,40		
Talkerde	0,12		
Kohlensäure	1,36		
Arsenik	0,025		
Kupfer und Zinn	0,001		
	101,966.		

Legt man die in Betreff des Eisengehalts ziemlich übereinstimmenden Analysen des Wassers dieser Quelle von Trommsdorff und Bley zum Grunde, wonach 16 Unzen etwa 0,4 Gran kohlensaures Eisenoxydul enthalten, und nimmt man an, was allerdings nicht bewiesen ist, dafs in dem Ocker Arsenik und Eisen in demselben Verhältnifs wie in dem Wasser sich finden, so enthalten etwa 200 Pfund des letzteren 0,025 Gran Arsenik, oder das Wasser enthielte $\frac{1}{62,000000}$ seines Gewichts Arsenik.

VII. *Fortsetzung der Untersuchung des Meteoreisens von Braunau; von N. W. Fischer*[1]).

Vorgelesen in der phys. Sect. der schles. Gesellsch. für vaterl. Kultur den 20. October 1847.

Bei der mit Prof. Duflos gemeinschaftlich unternommenen Untersuchung hatten wir uns, wie angegeben, der Feilspäne bedient, welche mir bei meiner Anwesenheit in Braunau von der Masse abzufeilen der H. Oberamtmann Slawkowsky erlaubt hatte; wir konnten daher das Meteor als einen homogenen Körper annehmen. Gegenwärtig durch

1) S. Annalen, im vorigen Heft, S. 475.

die besondere Güte des Abts Dr. Rotter im Besitz eines ganzen Stücks von mehr als 20 Grm. suchte ich zunächst auszumitteln, aus welchen heterogenen Körpern dieses Meteoreisen zusammengesetzt sey, und fand, dafs es drei verschiedene Körper enthalte.

Der eine, und der bei weitem vorwaltende, die Hauptmasse, ist aber die Verbindung von Eisen, Nickel und Kobalt mit Spuren der anderen Stoffe, wie wir es als Ergebnifs unserer Untersuchung angegeben haben [1]).

Ein zweiter, der an vielen einzelnen Stellen in der Hauptmasse eingewachsen vorkommt, und sich sehr deutlich durch Farbe, Bruch, Sprödigkeit und Glanz von derselben unterscheidet, kann durch mechanische Mittel leicht davon getrennt werden.

Ein dritter endlich wird aus dem Meteoreisen als kleine dünne Blättchen, Flitterchen, abgeschieden, wenn Salzsäure so lange darauf einwirkt, als noch eine Auflösung stattfindet [2]).

Das zugleich bei Einwirkung der Säuren abgeschiedene schwarze Pulver, ebenfalls als einen eigenthümlichen Körper anzunehmen, halte ich nicht für begründet, da es vielmehr die einzelnen Bestandtheile der Hauptmasse enthält, welche, als unlöslich in den angewandten Säuren, abgeschieden werden.

Indem ich nun auch von diesen beiden Körpern — dem zweiten und dritten — das Verhältnifs ihrer Bestandtheile auszumitteln suchte, mufste ich mich bei der äufserst geringen Menge derselben, welche mir zu Gebote stand, grofsentheils auf das qualitative beschränken.

1)

1) Doch dürften manche dieser Stoffe von den zwei andern Körpern herrühren.

2) Einen ähnlichen Körper hatte Berzelius in der Meteormasse von Bohumilitz gefunden und als Schüppchen bezeichnet, aber diese waren weifs, körniger, schwerer und liefsen sich daher leicht durch Schlämmen von dem zugleich ausgeschiedenen kohligen Pulver trennen (s. Poggend. Annalen, Bd. 27, S. 122 u. f.), was hingegen bei diesen zarten Flitterchen nur zum Theil bewirkt werden kann.

Digitized by Google

1) Der eingewachsene Körper.

Verdünnte Salzsäure, welche auf die Hauptmasse erst nach einiger Zeit einwirkt, entwickelt, auf diesen Körper gegossen, sofort eine grofse Menge Schwefelwasserstoffgas — das Wasserstoffgas, welches die Meteormasse, in der nichts von diesem Körper enthalten ist, bei Einwirkung der Salzsäure entwickelt, hat nicht den geringsten Geruch nach Schwefelwasserstoffgas — und löst ihn bis auf einen geringen Rückstand, in ein grauschwarzes Pulver auf. Dieses, auf ein dünnes Platinblech gebracht, entzündet sich schon bei gelindem Erhitzen, wie Zunder glimmend, was sich beim Erglühen des Blechs wiederholt. Das nunmehr bräunlich gefärbte Pulver wurde mit salpetersaurem Natron auf dem Platinblech zusammengeschmolzen und geglüht. Beim Erkalten zeigt das Salz eine gelbe Farbe, löst sich mit dieser Farbe in Wasser auf, welche Auflösung, nachdem sie mit Salpetersäure neutralisirt worden ist — um sowohl das kaustische als das salpetrichtsaure Natron in salpetersaures zu verwandeln — in salpetersaurer Silberoxydlösung einen schönen rothen Niederschlag hervorbringt, der sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak leicht aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch das wechselseitige Neutralisiren, d. h. der salpetersauren Auflösung durch Ammoniak und der ammoniakalischen durch Salpetersäure, wieder mit der schönen rothen Farbe abgeschieden wird [1]).

Die salzsaure Auflösung enthält Eisen und eine geringe Menge Nickel.

Das Verhältnifs des in Salzsäure aufgelösten Theils zu dem ungelöst gebliebenen ist in 100 = 97 : 3.

(Ich hatte zur Untersuchung 0,073 Grm., von diesen blieb ungelöst 0,002).

Die Bestandtheile dieses Körpers sind demnach:

Eisen	in 100 = 78,9
Schwefel	Einfach-Schwefeleisen

1) Von allen Reactionen für Chromsäure scheint mir die angegebene die charakteristischste und sicherste zu seyn, welche zugleich am leichtesten hervorzubringen ist.

Digitized by Google

Nickel
Chrom
Kohlenstoff.

Von den angewandten 0,073 war das aus der salzsauren Auflösung abgeschiedene Eisenoxyd 0,083, folglich Metall 0,057. Dieses würde, um Einfach-Schwefeleisen zu bilden, 0,033 Schwefel erfordern, das Schwefeleisen würde also allein 0,090 betragen, also mehr als das Gewicht des angewandten Körpers. Ein (geringer) Theil des Eisens muſs diesemnach mit Nickel, Kohlenstoff und Chrom in diesem Körper verbunden seyn. Phosphor habe ich in diesem Körper nicht auffinden können.

2) Die Metallblättchen, Flitterchen.

So leicht es ist, den ersten Körper rein zu erhalten, d. h. durch mechanische Mittel von der Hauptmasse zu trennen, so schwer ist es sich diesen Körper frei von den Stoffen zu verschaffen, welche eben so wie diese Flitterchen bei Einwirkung der Salzsäure auf die Masse als Rückstand bleiben, wie Kohlenstoff, Kieselsäure etc. Zugleich ist die Ausbeute dieses Körpers so gering, daſs er mit dem zugleich abgeschiedenen Pulver noch kaum ein Procent der Masse beträgt.

So wie auf diesen Körper die Salzsäure ganz und gar nicht einwirkt, so greift auch die Salpetersäure ihn nur sehr unbedeutend an, in Salpetersalzsäure hingegen ist er unter Mitwirkung der Wärme leicht und bis auf eine sehr geringe Menge Kieselsäure vollständig auflöslich.

Diese Auflösung vollständig zur Trockne verdampft, läſst einen Rückstand, der auf der Oberfläche röthlichgelbe glänzende Blättchen bildet, die sich leicht vom Gefäſse ablösen; das Darunterliegende ist eine gelblichweiſse Masse, die festhaftet. Beide sind im Wasser vollkommen unlöslich — doch geht diese weiſse Masse, wenn das Trocknen bei gelinder Wärme stattgefunden, mit dem Wasser durch's Filter; ist sie hingegen scharf getrocknet, so bleibt sie, wie die gelben Blättchen, darauf liegen. Beide Theile des Rückstands sind leicht mit gelber Farbe in Salzsäure auflöslich, und verhalten sich wie basisch phosphorsaures Eisenoxyd.

Digitized by Google

Auf Platinblech erhitzt, entzündet sich dieser Körper ebenfalls bei gelinder Hitze, wie Zucker glimmend, verliert dabei den Metallglanz und verwandelt sich in ein braunes Pulver, von welchem nunmehr sowohl Salz- als Salpetersäure einen bedeutenden Theil auflöst.

Die Bestandtheile dieses Körpers sind:

	(Berzelius fand in den Schüppchen S. a. a. O. S. 131
Eisen	65,977
Phosphor	14,023
Nickel	15,008
Kohlenstoff	1,422
Kiesel	2,007).

Es sind also dieselben Bestandtheile die Berzelius in den Schüppchen des Bohumilitzer Meteoreisens gefunden hat, ob aber das quantitative Verhältniſs auch gleich sey, vermochte ich bei der geringen Menge, die ich von diesem Körper hatte, =0,047 Grm., nicht auszumitteln [1]); das

1) Berzelius konnte zur Darstellung der Schüppchen eine Quantität von 60 Grm. des Meteoreisens anwenden, und hatte 0,777 Grm. erhalten; ich hatte nur etwa 5 Grm. dazu zu verwenden, da mir ein groſser Theil meines Vorraths durch folgendes Ereigniſs verloren ging, welches ich zur Warnung hier mittheile.

Ich hatte nämlich, um mir eine gehörige Menge dieser Blättchen zu bereiten, meinen ganzen Vorrath der Masse, in Stücke zerschlagen, in eine kleine Flasche — Faraday's Spritzfläschchen — gethan, mit Salzsäure übergossen, und vermittelst eines Pfropfens, in welchem eine lange, enge, in einem stumpfen Winkel gebogene Röhre befestigt war, das Fläschchen verschlossen. Nach 16stündiger Einwirkung der Säure hielt ich die schwache Flamme einer Weingeistlampe mit einfachem Dochte an den gebogenen Theil dieser Röhre, um zu sehen, ob das entwickelte Wasserstoffgas Arsenik enthielte, als nach kurzer Zeit eine heftige Explosion und das Zerschmettern des Fläschchens etc. erfolgte. Daſs unter diesen Umständen, der langen Einwirkung der Salzsäure ungeachtet, das Fläschchen noch mit Knallgas gefüllt war, hat nichts auffallendes, wohl aber, daſs dieses Gas durch das schwache Erhitzen der Röhre in so kurzer Zeit sich entzündete. Wahrscheinlich ist der Grund dieser Entzündung, daſs das entwickelte Wasserstoffgas zugleich, wenn auch nur Spuren, von Schwefel oder Phosphor enthielt. So wie das Fläschchen in

Digitized by Google

Eisen allein habe ich annähernd zu bestimmen vermocht, und dieses war hier nur ungefähr 51 Procent.

Diese beiden Körper, der eingewachsene und die Blättchen, bilden, wenn wir von den anderen Stoffen absehen, einen merkwürdigen Gegensatz, während der erste vorwaltend Schwefeleisen, enthält der zweite grofsentheils Phosphoreisen. Dafs der erste nur an einzelnen Stellen und in verhältnifsmäfsig grofsen Massen, der zweite hingegen überall verbreitet vorkommt, und in so zarten Blättchen, dürfte vielleicht seine Erklärung in dem verschiedenen Schmelz- und Erstarrungspunkt der beiden Körper finden. Das Phosphoreisen scheidet sich schon bei einem Grade des Erkaltens des Meteors aus, bei dem das Schwefeleisen noch flüssig ist, und daher in gröfserer Menge zusammentreten kann. Wie sehr allgemein aber diese Flitterchen in der Masse verbreitet sind, zeigt sich bei Einwirkung der Salzsäure, denn schon nach sehr kurzer Zeit sieht man sie, besonders beim Schütteln, in der Flüssigkeit schwimmen. Daraus geht zugleich die Zartheit und Leichtigkeit derselben hervor, indem sie, ungeachtet dieser allgemeinen Verbreitung, doch noch nicht ein Procent der Masse betragen, und zwar mit dem zugleich sich abscheidenden kohligen Pulver. In dem Meteoreisen von Bohumilitz betrugen die Schüppchen mit dem Pulver 2,26 und allein 1,3 Procent. (Von 60 Grm. erhielt Berzelius, wie angegeben, 0,777 dieser Schüppchen.)

VIII. *Ueber das Meteoreisen von Braunau; von W. Haidinger.*

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser aus den Berichten der Vesammlungen der Freunde der Naturwissenschaften in Wien, den 8. Oct. 1847.)

Durch die Güte der HH. Hofr. Ritter v. Schreibers und Kustos Partsch, welcher letztere selbst dieses Stück

kleinen Splittern zerstob, so konnte ich auch von der angewandten Meteormasse nur eine geringe Menge kleiner Stücke auffinden, die ich zur Darstellung von Flitterchen angewendet habe.

Digitized by Google

in die Versammlung gebracht hatte, war Hr. Bergrath Haidinger in die angenehme Lage gesetzt, das *Meteoreisen* von Braunau vorzeigen zu können, welches Hr. Joh. Nep. Rotter, Abt des Benedictinerstifts von Braunau, als Geschenk an das K. K. Hof-Mineralienkabinet gesandt hatte. Hr. Apotheker Beinert zu Charlottenbrunn in Schlesien hat bereits in Poggendorff's Annalen, 1847, Heft 9, S. 170, eine ausführliche Nachricht über den Meteoreisenfall selbst, vom 14. Juli, die treffliche Beobachtung des Herganges durch den K. K. Oberförster Pollak, so wie Abbildungen der Massen bekannt gemacht. Aus der Mittheilung des hochw. Hrn. Prälaten selbst möge noch hier eine Ergänzung beigefügt werden. Es waren zwei Massen, die eine wog 42 Pfund 6 Loth, die zweite 30 Pfund 16 Loth. Die gröfsere wurde in Breslau in Gegenwart mehrer Universitäts-Professoren und Naturforscher in mehre Stücke getheilt, und den Universitäten von Berlin und Breslau, so wie einigen anderen Instituten und Gelehrten kleine Stückchen verehrt. Das gröfste von diesen, etwa 4 Pfund, erhielt das K. K. Hof-Mineralienkabinet in Wien. Noch sind Stücke bestimmt für das K. böhm. vaterländische Museum in Prag, das Johanneum in Gratz und einige andere inländische Institute. — Vor dem Zerschneiden wurde ein Gypsmodell gemacht, so wie auch von dem kleineren Stücke. Dieses letztere Stück wollte Hr. Prälat Rotter dem Stifte als Andenken erhalten. Indessen wurden ihm bereits 6000 Gulden K. M. dafür geboten. Der würdige Prälat fafste aus diesem Anlasse den menschenfreundlichen Entschlufs, den gewifs Jedermann gerne in seinen eigenen Worten hören wird: »Ich habe mich aus Liebe zur leidenden Menschheit und zu meinen Landsleuten entschlossen, diesen Meteoriten um den höchsten Anbot zu veräufsern, das erhaltene Geld als eine Himmelsgabe hypothekarisch sicher zu elloziren, und damit den Grund zur Stiftung eines Krankenhauses für die Braunauer Herrschaft zu legen,« und »eine gute That ist ein reelleres Andenken als Erz und Steine.« Ein weiterer Beweggrund war, dafs der Wissen-

Digitized by Google

schaft mehr gedient würde, wenn der Meteorit in einer grofsen Stadt in einer öffentlichen Sammlung, oder dem Kabinet eines hohen Mäcens der Naturwissenschaften den Gelehrten leichter zugänglich ist, als in dem entfernten Stifte. Möge sich ein grofsmüthiger Käufer finden. Es hat wohl nie eine meteorische Masse eine bessere, des Menschen und Christen würdige Verwendung gefunden als diese, welche die Vorsehung in die Hand des trefflichen Prälaten gab.

Aber die natürliche Beschaffenheit ist die aufserordentlichste, die man sich denken kann. Eisen, vollkommen homogen, dabei theilbar mit vollkommenen Theilungsflächen, parallel den drei Richtungen des Würfels, fast so leicht wie Bleiglanz! Das ganze 4 Pfund schwere Stück scheinbar *ein einziges Individuum*. Ganz gewifs ist diefs der Fall bei einem Theile des Stückes mit respective drei Dimensionen des Würfels, von dem es einen Theil bildet, von 4 Zoll, 3 Zoll und 2 Zoll. Die Schnittfläche und die Oberfläche lassen die Theilbarkeit nicht erkennen, aber von der Hauptschnittfläche aus ist ein Bruch von $3\frac{3}{4}$ Zoll Länge und $1\frac{1}{4}$ Zoll Breite entblöfst.

Diese vollkommen durch und durch krystallinische Struktur unterscheidet das Braunauer Meteoreisen von allen bisher bekannt gewordenen, wenn diese auch deutlich krystallinische Struktur, vorzüglich in den Widmannstätten'schen Figuren, selbst in gröfseren Individuen zeigen. Die dem Octaëder entsprechenden Trennungsflächen derselben haben aber mehr den Charakter von Krystallschalen als von wirklichen Theilungsflächen. Das Arvaer Eisen in ein Paar Stücken im K. K. Hof-Mineralienkabinete erscheint in nahe octaëdrischen und tetraëdrischen Fragmenten. Nur bei der Braunauer Masse ist der Charakter von Theilungsflächen unverkennbar.

Was läfst sich aber nach der Vollkommenheit der Bildung aus Analogien schliefsen. Nicht ein tumultuarisches Zusammenstürzen aus der von Hrn. Pollak so trefflich beobachteten scheinbar unbeweglichen schwarzen Wolke; im Gegentheile, lange Perioden innerer Krystallisationsthätigkeit, wodurch sich die Theilchen nach und nach in die wunderbare Regelmäfsigkeit fügen konnten, die uns jetzt in der so vollkommenen Theilbarkeit überrascht.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Digitized by Google

Taf. I.

8.

11.

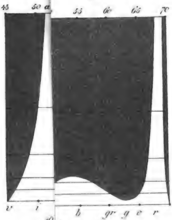
12.

6.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

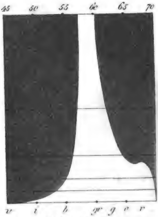
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

5.



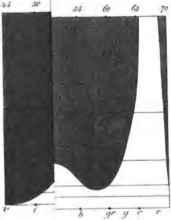
Bo ackmustinctur.

6.



Schwefels. Kupferoxydammoniak mit doppelt chroms. Kali.

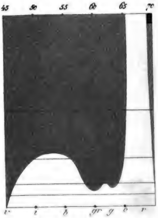
11.



Blaue Schwefelcyaneisen
ätherische Lösung

Guine

12.



Karmin.

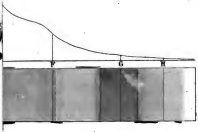
Digitized by Google

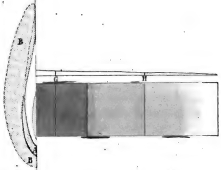
THE NEW YORK
LIBRARY
TILDEN FOUNDATIONS
R L

1

7

5





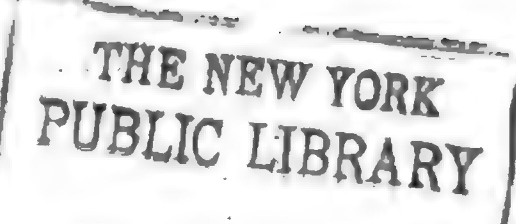
12

Digitized by Google

THE NEW YORK
[illegible]RARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Taf. IV.



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

Digitized by Google

THE NEW YORK
...RARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Digitized by Goog

Taf. IV.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
L

Digitized by Google

TIONS
L

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SEP 25 1935

Digitized by Google

Digitized by Google